

УДК 541.64:536.4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОНТИНУУМ-МОДЕЛИ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Рабинович А. Л., | Дащевский В. Г.

Проведены расчеты конформационной энтропии, конформационной свободной энергии плавления полиметилена и его олигомеров в предположении о непрерывном спектре конформаций. Оценки межмолекулярного и внутримолекулярного вкладов в энтропию (соответственно 24 и 76%) и энталпию (60,5 и 39,5%) плавления полиметилена согласуются с экспериментом. Обсуждены возможности теоретического вычисления температуры плавления полимеров.

Изучение процесса плавления полимеров в рамках различных приближений способствует достижению более глубокого понимания природы кристаллического и аморфного состояний полимерных веществ, выяснению степени влияния стереохимического строения и условий внутреннего вращения цепных молекул на их макроскопические свойства. Построение последовательной теории плавления полимеров наталкивается на известные трудности, связанные с необходимостью всестороннего учета факторов, влияющих на процесс: гибкости цепей, межмолекулярных взаимодействий, структуры и дефектов аморфной и кристаллической фаз, кооперативности [1–3]. Плавление полимера принято представлять состоящим из двух стадий [4–8] – расширения системы с разрывом межмолекулярных связей, но с сохранением конформационного состояния цепей, и последующим их разупорядочением (в работе [9] при исследовании сверхориентированных волокон линейного ПЭ методом ДСК обе стадии наблюдали раздельно).

Расчет конформационного вклада в изменение термодинамических функций при плавлении в поворотно-изомерной модели [1, 10, 11] основан на представлении о наличии строго фиксированной вытянутой конформации цепи в кристалле и смеси поворотных изомеров в расплаве; колебательные движения в обеих фазах, а также их ангармоничность, не рассматриваются. Известно [12, 13], что, например, четные *n*-алканы с длиной цепи $N=22\text{--}40$ и нечетные с $N=9\text{--}43$ при температурах, на 3–5 K меньших температур плавления, переходят в ротационно-кристаллическое состояние; углы внутреннего вращения φ цепи в кристалле при этом не остаются постоянными, а значительно изменяются [14–19]. В частности, исследование кристаллов C_{25} , C_{27} , C_{29} методами калориметрии и ИК-спектроскопии выявило [16], что доля неплоских конформаций резко возрастает вблизи температур переходов между твердыми «фазами»; в наиболее высокотемпературной фазе кристалла C_{29} примерно половина молекул неплоские. Конформационный вклад в энтропию в одном лишь низкотемпературном б-переходе достигает 0,42 Дж/моль·град [16].

В настоящей работе вычисление характеристик плавления проведено в предположении о непрерывном спектре конформаций; объектом изучения является полиметилен (ПМ) и его олигомеры.

Модель и метод расчета. Принято, что термодинамические функции расплавленного состояния ПМ равны их значениям для свободной цепи в θ -условиях. Как известно, такое совпадение для геометрических размеров цепей установлено методами малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновых лучей для разных полимеров [20], и в том числе для ПМ и *n*-алканов [21–25]. Конформационная энергия $U_0(\varphi_i, \varphi_{i+1})$ пентанового фрагмента $-(\text{CH}_2)_5-$, аддитивно входящая в полную энергию цепи в

θ -условиях, вычислена согласно работе [26]. Вычисление статистического интеграла Z , основанного на классической «глобкой» модели макромолекулы [1, 27], аналогично расчету интеграла I работы [28] (с заменой, однако, «средних экспонент» [28] в матрицах 60×60 статистическими весами каждого из 3600 «состояний» карты и исключением из I множителей $(\Delta\phi)^{N-3}$ [28]). Принято, что в «кристаллической» фазе реализуются развернутые конформации цепи, в которых осуществляются крутильные колебания торсионных углов в окрестности *транс*-положения каждой связи С–С. Разрешенные состояния каждой пары углов (ϕ_i, ϕ_{i+1}) ограничены областью амплитуды Φ_{\max} вблизи минимума ($180^\circ, 180^\circ$) конформационной карты $-(\text{CH}_2)_5-$; Φ_{\max} , эффективно учитываящий влияние межмолекулярных сил, рассматривался как варьируемый параметр. Статистическая сумма цепи в кристаллической фазе вычислена формально описанным выше способом (ибо в матрицах статистических весов непулевыми оказываются лишь элементы, отвечающие окрестности глобального минимума). Конформация молекулы в «кристалле», таким образом, соответствует червеобразной цепи; оценка степени ее жесткости проведена ниже. Стандартным состоянием для отсчета $\ln Z$ при вычислении конформационной свободной энергии $F = -RT \ln Z$ и энтропии $S = R \ln Z + RT d \ln Z / dT$ обеих фаз избрано состояние с предельно вытянутыми, допустимыми в данной модели конформациями. Расчеты проведены для $N=6-205$ в интервале $40-500$ К с шагом $\Delta T=2, 10$ или 20 К. Производные по T рассчитаны по формуле Лагранжа [29] численного дифференцирования по пяти равнотстоящим точкам, причем применено выражение для производных в средних точках, погрешности метода в которых минимальны [29]. Использована линейность зависимости $\ln Z_N(N)$ при $T=\text{const}$ [11]: точный расчет Z_N проводили для $N=6-21$, а затем для ускорения процедуры использовали линейную экстраполяцию $\ln Z_N = C_1 + C_2 N$. Постоянные C_1 и C_2 вычисляли по методу наименьших квадратов, используя данные для $N=12-21$. Контрольные точные расчеты $\ln Z_N$ ($N=6-205$) при нескольких фиксированных температурах оставили результаты практически неизменными.

Конформационная энтропия плавления. На рис. 1 представлена зависимость от параметра Φ_{\max} конформационной энтропии перехода $\Delta S_{\text{a-k}}^{\text{вн}}/N = [S_{\text{a}}^{\text{вн}} - S_{\text{k}}^{\text{вн}}(\Phi_{\max})]/N$ на 1 моль звеньев CH_2 при температуре плавления ($N \rightarrow \infty, T_{\text{пп}} \approx 411$ К [30], индексы «*a*» и «*k*» относятся к аморфной и кристаллической фазам, «*вн*» – внутримолекулярному вкладу). Оценки конформационной энтропии плавления $\Delta S_{\text{пп}}^{\text{вн}}/N$, полученные (с определенными допущениями) из эксперимента и образующие «коридор» на рис. 1, воспроизводятся при $\Phi_{\max} \approx 19 \pm 1^\circ = \varphi_0$; асимптотическое значение конформационной энтропии плавления $\Delta S_{\text{пп}}^{\text{вн}}/N = [S_{\text{a}}^{\text{вн}} - S_{\text{k}}^{\text{вн}}(\varphi_0)]/N$ с ростом N достигается в расчетах достаточно быстро.

Расчеты этой величины неоднократно проводились в рамках поворотно-изомерной модели [5, 8, 33–35] при различных предположениях о конформации цепи в расплаве (энергиях конформеров, их количестве). Анализ результатов (табл. 1 в работе [33] и табл. 8.7 в работе [36]) показывает, что разница в $\Delta S_{\text{пп}}^{\text{вн}}/N$ обусловлена в основном вариациями параметра $\Delta E_{tg} \equiv E_\sigma$ [11]; соответствие теории и эксперимента в той или иной степени достигалось удачным подбором статистических весов. Расчет в предположении о непрерывном спектре конформаций включает как поворотно-изомерный механизм разупорядочения в расплаве, так и крутильные колебания торсионных углов (с учетом ангармоничности) в обеих фазах. Поверхность внутримолекулярной потенциальной энергии задана выбором атом-атомных потенциальных функций [26], а опосредованным параметром кристаллического потенциала является только Φ_{\max} . Уточнение результата, однако, нецелесообразно без детального анализа структуры обеих фаз, ибо вклад в $\Delta S_{\text{пп}}^{\text{вн}}/N$ может вносить, например, перепутывание цепей в расплаве [37], дефекты в кристалле и другие факторы. Требует дальнейшего изучения вопрос о реальной форме и способах расчета поля межмолекулярных сил. Наконец, в настоящее время не преодолены трудности соотнесения «теоретических» и «экспериментальных» данных [36].

Амплитуда φ_0 , полученная (в рамках модели) из условий воспроизведения экспериментальной величины $\Delta S_{\text{пп}}^{\text{вн}}/N$, согласуется с результатами теоретического изучения других следствий внутримолекулярного движения в кристалле. Так, в работах [38] методом Монте-Карло в континuum-модели рассчитаны среднеквадратичные размеры цепей *n*-алканов C_6-C_{30} , помещенных в «кристаллический» потенциал симметрии кругового или эллиптического цилиндра, и дана интерпретация экспериментальных

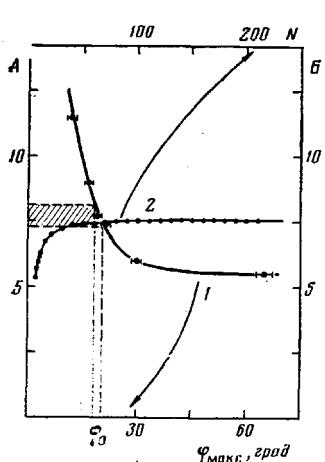


Рис. 1

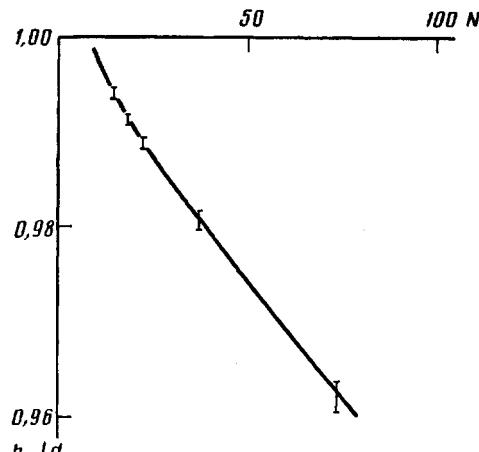


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость конформационной энтропии перехода А ПМ ($N \rightarrow \infty$) из «кристаллического» состояния в аморфное (1) при $T=411$ К от амплитуды φ_{\max} торсионных колебаний в цепи в «кристалле»; заштрихованный коридор построен по экспериментальным оценкам конформационной энтропии плавления ПМ, Дж/град·моль (CH_2): 7,7 ($T=410,7$ К) [7, 30], 7,53 [6], 7,49 ($T=413$ К) [31], 7,79 ($T=414,6$ К) [32]. Показана также зависимость конформационной энтропии плавления ПМ Б от N при $T=411$ К (2), $A = (S_a^{\text{вн}} - S_k^{\text{вн}})/N$, $B = [S_a^{\text{вн}} - S_k^{\text{вн}}(\varphi_0)]/N$, Дж/град·моль (CH_2)

Рис. 2. Отношение среднего расстояния $h_N = (\langle h^2 \rangle)^{1/2}/(N-1)$ на повторяющуюся единицу «перsistентных» цепей ПМ, моделирующих волокна ПМ в кристаллическом состоянии (расчет при $\varphi_{\max} = \varphi_0$, $T=411$ К), к максимальной проекции $d_0 = l \sin(\theta/2)$ звена на ось в транс-конформации

данных по продольному сокращению периода волокон ПМ при нагревании. Оказалось, что полуширина пика функции распределения $P(\varphi)$ углов внутреннего вращения около транс-состояния в цепи C_{30} составляет при разных условиях для кругового потенциала $12-23^\circ$ ($T=300$ К; при $T=550$ К она возрастает в 1,2 раза) и для эллиптического потенциала $8-12^\circ$ ($T=303-373$ К) [38]. По данным динамических экспериментов на ЭВМ [39, 40] указанные отклонения торсионных углов в кристаллах n -алканов составляют десятки градусов. С целью выяснения степени вытянутости конформаций молекул ПМ в моделируемом «кристалле» методом Монте-Карло [41] проведен дополнительный расчет их геометрических размеров.

Для этого конформационная карта $-(\text{CH}_2)_5-$, с запрещенными состояниями вне окрестности некоторой амплитуды φ_c ($\varphi_c > \varphi_0$) вблизи ее центра (180° , 180°), была разделена методом [41] на 1600 неравномерных ячеек сеткой 40×40 ; 156 ячеек, расположенных по периметру карты, исключили, поскольку почти вся их площадь отвечает полностью запрещенным участкам. Варьированием φ_c при разбиении [41] достигали наилучшего соответствия формы и размеров области, занятой оставшимися «внутренними» ячейками сетки и использованной выше области φ_0 (хотя полного совпадения получить невозможно вследствие принципиальных различий в методах разбиений [28, 41]). Генерирование конформаций по схеме работы [41] осуществляли в итоге лишь по 1444 внутренним ячейкам полученной сетки.

На рис. 2 представлена итоговая зависимость от N величины h_N/d_0 , которую можно сопоставить относительному изменению d/d_0 проекции связи С–С на направление оси молекулы, $h_N = (\langle h^2 \rangle)^{1/2}/(N-1)$, $d_0 = l \sin(\theta/2)$ ($\langle h \rangle$ – среднее расстояние между концами цепи, l – длина связи, θ – валентный угол цепи; $T=411$ К). Экстраполяция экспериментальных данных из работы [42] по зависимости продольного сокращения межплоскостного расстояния в кристалле ПМ от температуры, крутизна которой растет с повышением T , дает для d/d_0 при $T=411$ К величину порядка ~ 0.99 . Таким образом, на масштабах в несколько десятков звеньев (рис. 2) моделируемые цепи имитируют реальные волокна ПМ в небольших кристаллитах. К аналогичному результату приводят расчеты перистентной длины a молекул: для 72-звенной цепи, например, оценка a при $T=411$ К дает $a \sim 40$ нм.

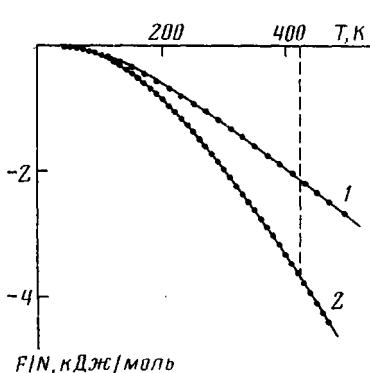


Рис. 3

Рис. 3. Конформационная свободная энергия ПМ $F_{\text{квн}}(\phi_0)/N$ (1) и $F_{\text{авн}}/N$ (2); расчет для $N=205$

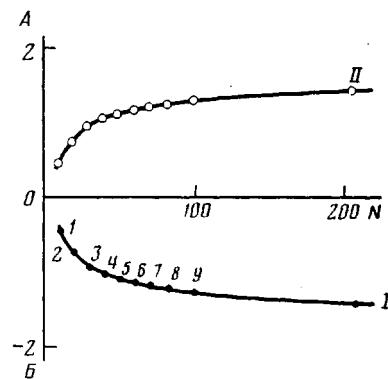


Рис. 4

Рис. 4. Изменение внутри- (I) и межмолекулярной (II) свободной энергии при плавлении этиленовых олигомеров C_N . В расчетах использованы следующие значения $T_{\text{пл}}^N$ экспериментальных n -алканов (в скобках N) [36]: 1 – 243,5 (10), 2 – 310 (21), 3 – 339,3 (31), 4 – 354,5 (40), 5 – 365,3 (50), 6 – 372,4 (60), 7 – 378,5 (70), 8 – 383,5 (82), 9 – 388,4 К (100); принято $T_{\text{пл}}^{205}=411$ К. $A=[(F_{\text{а}}^{\text{вн}}-F_{\text{к}}^{\text{вн}})/N]_{T=T_{\text{пл}}^N}$, $B=\{(F_{\text{а}}^{\text{вн}}-F_{\text{к}}^{\text{вн}}(\phi_0))/N\}_{T=T_{\text{пл}}^N}$ кДж/моль

Свободная энергия. Свободную энергию (на 1 моль звеньев CH_2) в кристаллическом и аморфном состоянии системы можно представить суммой межмолекулярного «мм» и конформационного вкладов: $F_{\text{к}}/N=F_{\text{к}}^{\text{мм}}/N+F_{\text{к}}^{\text{вн}}/N$, $F_{\text{а}}/N=F_{\text{а}}^{\text{мм}}/N+F_{\text{а}}^{\text{вн}}/N$. Процесс плавления, как фазовый переход первого рода [1], происходит в точке пересечения кривых $F_{\text{к}}(T)/N$ и $F_{\text{а}}(T)/N$; в соседних областях каждая из ветвей является неустойчивой. Тогда

$$[(F_{\text{а}}^{\text{вн}}-F_{\text{к}}^{\text{вн}})/N+(F_{\text{а}}^{\text{мм}}-F_{\text{к}}^{\text{мм}})/N]_{T=T_{\text{пл}}}=0 \quad (1)$$

Вычисляя $F_{\text{а}}^{\text{вн}}=-RT \ln Z_{\text{а}}$ и $F_{\text{к}}^{\text{вн}}=-RT \ln Z_{\text{к}}(\phi_0)$, из соотношения (1) найдем $[(F_{\text{а}}^{\text{мм}}-F_{\text{к}}^{\text{мм}})/N]_{T=T_{\text{пл}}}=\Delta H_{\text{пл}}^{\text{мм}}/N$. Кривые $F_{\text{а}}^{\text{вн}}(T)/N$ и $F_{\text{к}}^{\text{вн}}(T)/N$ для $N=205$ построены на рис. 3. Положим, что асимптотические характеристики F/N для ПМ при $N \sim 200$ практически достигнуты, тогда рис. 3 при $T=(T_{\text{пл}})_{\text{эксп}}$ дает инкремент $(F_{\text{а}}^{\text{вн}}-F_{\text{к}}^{\text{вн}})/N$, а выражение (1) – искомое изменение межмолекулярной свободной энергии. Используя экспериментальные значения $T_{\text{пл}}^N$ n -алканов $C_{10}-C_{100}$ [36], аналогично были построены ветви F/N и найдены инкременты $[(F_{\text{а}}^{\text{вн}}-F_{\text{к}}^{\text{вн}})/N]_{T=T_{\text{пл}}^N}$ этих цепей.

Зависимости от N изменений свободной энергии внутри- и межмолекулярных взаимодействий при плавлении этиленовых олигомеров C_N представлены на рис. 4.

Перепишем соотношение (1) в виде

$$T_{\text{пл}}=[(H_{\text{а}}^{\text{вн}}-H_{\text{к}}^{\text{вн}})+(H_{\text{а}}^{\text{мм}}-H_{\text{к}}^{\text{мм}})]/[(S_{\text{а}}^{\text{вн}}-S_{\text{к}}^{\text{вн}})+\\+(S_{\text{а}}^{\text{мм}}-S_{\text{к}}^{\text{мм}})] \equiv \Delta H_{\text{пл}}/\Delta S_{\text{пл}} \quad (2)$$

и, привлекая экспериментальное значение $\Delta H_{\text{пл}}/N$ ПМ (4,11 кДж/моль [36]), сравним внутри- и межмолекулярный вклады в энтальпию $\Delta H_{\text{пл}}/N$ и энтропию $\Delta S_{\text{пл}}/N$ плавления ПМ (при $N=205$). Результаты: $(H_{\text{а}}^{\text{вн}}-H_{\text{к}}^{\text{вн}})/N=1,625$ кДж/моль (расчет), $(H_{\text{а}}^{\text{мм}}-H_{\text{к}}^{\text{мм}})/N=2,485$ кДж/моль (из соотношения (2)) или соответственно 39,5 и 60,5% энтальпии плавления; $(S_{\text{а}}^{\text{мм}}-S_{\text{к}}^{\text{мм}})/N=[(H_{\text{а}}^{\text{мм}}-H_{\text{к}}^{\text{мм}})-(F_{\text{а}}^{\text{мм}}-F_{\text{к}}^{\text{мм}})]/NT_{\text{пл}}=2,398$ Дж/К·моль, т. е. межмолекулярные взаимодействия дают 24% изменения энтропии плавления ПМ, а внутримолекулярные 76% (рис. 1) в согласии с экспериментальными оценками [36].

О вычислении температуры плавления. Последовательный расчет $T_{\text{пл}}$ полимера должен, по-видимому, содержать расчет компонентов соотношения (2) либо кривых $F_{\text{к}}(T)$ и $F_{\text{а}}(T)$. Трудности учета всех факторов плав-

ления привели к развитию полуэмпирических подходов, например методов экстраполяции температур плавления низкомолекулярных гомологов, использованию корреляции между температурой плавления и кристаллизации из расплава, или стеклования, корреляции с плотностью энергии когезии [1, 36].

В одной из первых количественных теорий плавления [1, 2] основное внимание было уделено роли гибкости цепи. Было выдвинуто представление о реализации лишь единственной *транс*-конформации для всех звеньев цепи в кристалле и наличии смеси поворотных изомеров в расплаве. Межмолекулярная энтропия плавления считалась пренебрежимо малой по сравнению с конформационной, а единственным фактором взаимодействия цепей служила энергия когезии, при равенстве нулю которой $T_{\text{пл}}$ обращалась в нуль. В работе [4] плавление также связывалось только с гибкостью макромолекул, межмолекулярная свободная энергия полагалась неизменной. Итог: кристаллический полимер плавится, если доля *транс*-изомеров в цепи становится меньше 0,37. Однако, как показано в работе [3], численные оценки $T_{\text{пл}}$ по результатам работы [4], несмотря на разумность введенных в ней предположений и учет кооперативности процесса плавления, резко расходятся с экспериментом. Учет гармонических крутильных колебаний в рамках решеточной модели [4] (являющейся фактически поворотно-изомерной моделью) и в предположениях работы [2] о конформациях цепи в кристалле и расплаве, привел [1, 2] к разумной величине $T_{\text{пл}}$ ПМ при реалистических значениях параметров. Также было показано [3], что $T_{\text{пл}} \text{ эксп}$ можно воспроизвести и без учета поворотной изомеризации, но при достаточно малых частотах колебаний в яме, отвечающей *транс*-конформации. В обеих работах [3, 4] не принималось во внимание изменение межмолекулярной свободной энергии.

Представляется, что работы [2–4] демонстрируют принципиальную важность включения в расчеты каждого компонента (2), ибо при отсутствии любого из них $T_{\text{пл}} \text{ эксп}$ может быть получена варьированием оставшихся членов в достаточно разумных пределах. Показательной в этом плане является и работа [35], в которой предпринята попытка использовать для расчета $T_{\text{пл}}$ то обстоятельство, что при фазовом переходе первого рода первые производные свободной энергии по температуре в точке плавления должны претерпевать разрыв (при $N \rightarrow \infty$), а вторые – иметь максимум. В соответствии с этим положение максимума функции

$$dS/dT = R(2d \ln Z/dT + T d^2 \ln Z/dT^2) \quad (3)$$

или, после деления на $T d^2 \ln Z/dT^2$, функции

$$f = [2(d \ln Z/dT)/(T d^2 \ln Z/dT^2)] + 1 \quad (4)$$

интерпретируется в работе [35] как температура плавления полимера. Однако вместо полной статистической суммы системы в формулах (3) и (4) использовано выражение для Z лишь аморфной фазы (точнее, цепи в θ -условиях) [35]. Между тем ветви $F_a(T)$ или $\bar{F}_k(T)$ сами по себе особенностями в точке $T = T_{\text{пл}}$ не обладают, и физический смысл максимумов кривых (3), (4), вообще говоря, с $T_{\text{пл}}$ не связан. Варьированием элементов матриц статистических весов в работе [35] достигнуто тем не менее согласие между положением максимума кривой (4) и $T_{\text{пл}} \text{ эксп}$ для 11 наиболее распространенных полимеров; в пяти случаях, в том числе для ПМ, использованы веса, рекомендованные в работе [11] для расчетов геометрических характеристик невозмущенных цепей.

Для исследования вопроса были рассчитаны функции (3) и (4) в континuum-модели (вторые производные $\ln Z_e$ по T вычисляли по той же схеме, что и первые). Результаты приведены на рис. 5 и 6: искомые максимумы обеих функций оказались смещенными относительно $T_{\text{пл}} \text{ эксп}$ почти на 300 К. Итак, точка перегиба функции $S_a^{\text{exp}}(T)$ лишь при специальном

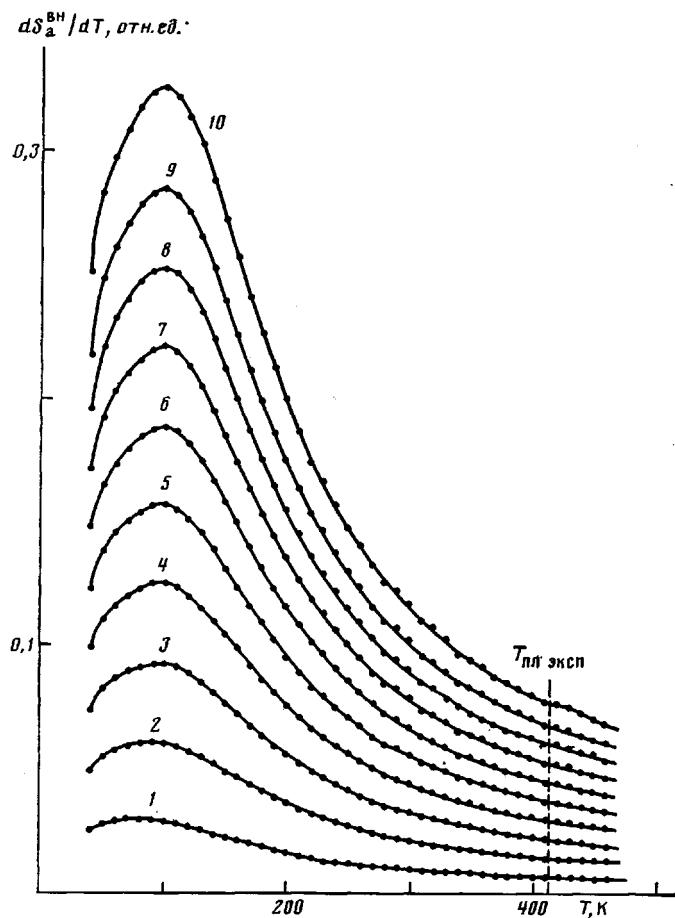


Рис. 5. Температурная зависимость функции dS_a^{BH}/dT полиметиленовых цепей $N=20$ (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4), 100 (5), 120 (6), 140 (7), 160 (8), 180 (9) и 205 (10); непрерывный спектр конформаций

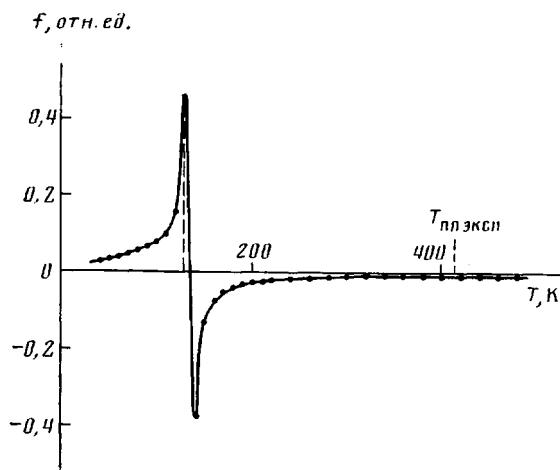


Рис. 6. Температурная зависимость функции f (по формуле (4)) для ПМ; $N=205$, непрерывный спектр конформаций

выборе параметров поворотно-изомерной модели, по-видимому, может быть совмещена с $T_{\text{пл эксп}}$; при «реалистических» статистических весах соответствие может иметь место лишь для отдельных полимеров и быть обусловлено малым вкладом в плавление неконформационных компонентов

или компенсационным действием различных факторов. Интересно, что случай ПМ (и ПС) вызвал в работе [35] определенные трудности, так как функция f оказалась отрицательной во всем диапазоне температур [35] и была заменена модулем $|f|$ (?). Можно предположить, что в цитируемой работе реальный максимум f для ПМ, если и существовал, то был сильно смещен от $T_{\text{пл. эксп.}}$, вследствие чего оказался вне разумной области температур, в которой велись поиски; максимум же $|f|$ при $T \sim 420$ К [35] может быть следствием флуктуаций из-за погрешностей численного дифференцирования $\ln Z$ (такие флуктуации присутствуют во всем диапазоне температур, но амплитуда их меньше основного пика f в 10^3 – 10^4 раз). Отметим, что формально-математически максимум dS/dT имеется уже в системе частиц, обладающих двумя (или тремя) различными энергетическими уровнями (и широко использующейся в физике полимеров [7, 43]).

Авторы благодарны Т. М. Бирштейн за всестороннее обсуждение проблемы в целом и отдельных аспектов работы в процессе ее выполнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 468 с.
2. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б. Докл. АН СССР, 1952, т. 86, № 4, с. 677.
3. Волькенштейн М. В. Журн. техн. физ., 1956, т. 26, № 10, с. 2287.
4. Flory P. J. Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 234, № 1196, p. 60.
5. Starkweather H. W., jr., Boyd R. H. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, № 3, p. 410.
6. Kirshenbaum I. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 5, p. 1869.
7. Мандельберг Л. Кристаллизация полимеров. М.–Л.: Химия, 1966. 336 с.
8. Tonelli A. E. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, № 9, p. 4749.
9. Берштейн В. А., Савицкий А. В., Егоров В. М., Демичева В. П. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 2, с. 113.
10. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964. 392 с.
11. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
12. Ungar G. J. Phys. Chem., 1983, v. 87, № 4, p. 689.
13. Doucet J., Denicolo I., Craievich A. F. J. Chem. Phys., 1981, v. 75, № 3, p. 1523; 1983, v. 78, № 3, p. 1465; 1984, v. 80, № 4, p. 1647; 1984, v. 80, № 12, p. 6200.
14. Ewen B., Strobl G. R., Richter D. Faraday Disc. Chem. Soc., 1980, № 69, p. 19, 120.
15. Strobl G. R. Polymer Symp., 1977, № 59, p. 121.
16. Snyder R. G., Maroncelli M., Qi S. P., Strauss H. L. Science, 1981, v. 214, № 4517, p. 188.
17. Snyder R. G., Maroncelli M., Strauss H. L., Elliger C. A., Cameron D. G., Casal H. L., Mantsch H. H. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, № 1, p. 133.
18. Taylor M. G., Kelusky E. C., Smith I. C. P., Casal H. L., Cameron D. G. J. Chem. Phys., 1983, v. 78, № 8, p. 5108.
19. Forsman H., Andersson P. J. Chem. Phys., 1984, v. 80, № 6, p. 2804.
20. Hayashi H., Flory P. J., Wignall F. D. Macromolecules, 1983, v. 16, № 8, p. 1328.
21. Brady G. W., Wasserman E., Wellendorf J. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, № 2, p. 855.
22. Brady G. W., Cohen-Addad C., Lyden E. F. X. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, № 10, p. 4309, 4320.
23. Fischer E. W., Wendorff J. H., Dettenmaier M., Lieser G., Voigt-Martin I. Polymer Preprints, 1974, v. 15, p. 8.
24. Lieser G., Fischer E. W., Ibel K. Polymer Letters, 1975, v. 13, № 1, p. 39.
25. Dettenmaier M. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, № 5, p. 2319.
26. Рабинович А. Л., Дащевский В. Г. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 537.
27. Flory P. J. Macromolecules, 1974, v. 7, № 3, p. 381.
28. Рабинович А. Л., Дащевский В. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 1908.
29. Березин И. С., Жидков Н. П. Методы вычислений. М.: Наука, 1966, с. 162.
30. Quinn F. A., Mandelkern L. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 3178.
31. Robertson R. E. Macromolecules, 1969, v. 2, № 3, p. 250.
32. Wunderlich B., Czornyj G. Macromolecules, 1977, v. 10, № 5, p. 906.
33. Smith R. P. J. Polymer Sci. A-2, 1966, v. 4, N 5/6, p. 869.
34. Riande E., Fatou J. G. Anales de Quimica, 1971, v. 67, № 7/8, p. 775.
35. Sundararajan P. R. J. Appl. Polymer Sci., 1978, v. 22, № 5, p. 1391.
36. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984, т. 3. 488 с.
37. Дащевский В. Г. В кн.: Органическая химия. Теоретические аспекты конформаций макромолекул. М.: ВИНИТИ, 1975, т. 1, с. 5.
38. Yamamoto T. Polymer, 1983, v. 24, № 8, p. 943; 1984, v. 25, № 2, p. 178.
39. Mazo M. A., Балабаев Н. К., Луневская Л. В., Грицевцов А. Г., Олейник Э. Ф. Докл. АН СССР, 1984, т. 277, № 2, с. 412.
40. Mazo M. A., Oleynik E. F., Balabaev N. K., Lunevskaya L. V., Grivtsov A. G. Polymer Bull., 1984, v. 12, p. 303.

41. Дащевский В. Г., Рабинович А. Л. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 544.
42. Дадобаев Г., Слуцкер А. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1616.
43. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972, с. 46, 145.

Институт биологии Карельского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
5.V.1985

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

USAGE OF CONTINUUM MODEL TO CALCULATE
THE CHARACTERISTICS OF POLYMERS MELTING

Rabinovich A. L., **[Dashevskii V. G.]**

S u m m a r y

The conformational entropy and conformational free energy of melting of polymethylene and its oligomers have been calculated with an assumption about the continuous spectrum of conformations. The evaluations of inter- and intramolecular contributions into the entropy (24 and 76%) and enthalpy (60.5 and 39.5) of melting of polymethylene coincide with experimental data. The possibility of the theoretical calculation of the melting point are discussed.