

УДК 541.64 : 536.7

© 1991 г. В. П. Привалко, А. В. Шморгун

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА
И 1-ОЛЕФИНОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ
И В РАСПЛАВЕ**

Исследована теплоемкость при нормальном давлении в температурном интервале 140–480 К, а также удельный объем, температуропроводность и теплопроводность в интервале температур 330–490 К и давлений 27,8–100 МПа статистических сополимеров этилена и пропилена, бутена-1 и гексена-1. Установлен блочный характер микроструктуры макромолекул всех рядов при мольном содержании этилена выше 0,8, что проявляется в сохранении способности к кристаллизации этиленовых последовательностей и отклонении термодинамических характеристик расплавов от аддитивных соотношений для диад, справедливых в остальном диапазоне составов.

Согласно классическим представлениям [1], внутримолекулярное «разбавление» макромолекулы полимера 1 мономерными звеньями иной природы 2 приводит к понижению термодинамической стабильности кристаллической фазы, что выражается формулой

$$1/T_{\text{пл}} - 1/T_{\text{пл}}^0 = -(R/\Delta H_{\text{пл}}^0) \ln p, \quad (1)$$

где $T_{\text{пл}}^0$ и $\Delta H_{\text{пл}}^0$ – температура и теплота плавления кристаллической фазы полимера 1; p – вероятность того, что за произвольно выбранным в цепи сополимера мономерным звеном кристаллизующегося компонента 1 следует такое же мономерное звено 1 (в случае статистических сополимеров под p можно понимать мольное содержание компонента 1, F_1); $T_{\text{пл}}$ – температура плавления кристаллической фазы сополимера состава F_1 . Из формулы (1) вытекает, что депрессия температуры плавления сополимера зависит только от мольной доли $(1-F_1)$ сомономера 2 в цепи, но не от его химической природы. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными для статистических сополимеров этилена (компонент 1) и 1-олефинов (компонент 2) при больших содержаниях этилена ($F_1 > 0,97$) [1–3], тогда как по мере уменьшения F_1 наблюдается закономерное увеличение депрессии $T_{\text{пл}}$ симбатно величине бокового алкильного радикала [4, 5]. Причина данного явления остается не до конца понятной, однако есть основания полагать, что в данном случае сказывается возможность проявления достаточно длинными алкильными радикалами собственной тепловой подвижности в расплаве [6], затрудняющей кристаллизацию. В связи с этим представляло интерес выяснить, в какой мере химическая природа 1-олефина влияет на другие теплофизические характеристики их сополимеров с этиленом.

Объектами исследования служили статистические сополимеры этилена и пропилена (серия СЭП), 1-бутена (серия СЭБ) и 1-гексена (серия СЭГ), полученные путем координационно-ионной сополимеризации на комплексных металлоорганических катализаторах [7]. Мольную долю этилена в цепи сополимера F_1 определяли с помощью метода ИК-спектроскопии (максимальная погрешность не более 2,5%) по известным методикам [2, 7, 8], содержание одноименных (f_{11}, f_{22}) и разноименных ($f_{12}=f_{21}$) диад в цепи находили по следующим формулам [7]: $f_{11}=r_1 F/K$; $f_{12}=f_{21}=1/F$; $f_{22}=r_2/FK$ ($K=r_1 F+2+r_2/F$; F – мольное соотношение мономеров 1 и 2 в исходной реакционной смеси, r_1 и r_2 – константы сополимеризации этилена и

Таблица 1

Температуры переходов сополимеров

Полимер	F_1	$T_{\text{пл.}}, \text{К}$	$\Delta H_{\text{пл.}}, \text{кДж/кг}$	$T_c, \text{К}$	$\Delta C_p, \text{кДж/кг}\cdot\text{К}$
Полиэтилен	1,00	407	230	—	—
СЭП-02	0,98	397	182	—	—
СЭП-04	0,96	396	153	—	—
СЭП-06	0,94	389	152	252	0,15
СЭП-10	0,90	387	97	243	0,16
СЭП-22	0,78	387	51	228	0,36
СЭП-43	0,57	—	—	220	0,44
СЭП-63	0,37	—	—	229	0,43
СЭП-68	0,32	—	—	233	0,44
СЭП-94	0,06	417,5	50	250	0,36
Полипропилен	0,00	433	80	258	—
СЭБ-012	0,988	395	160	—	—
СЭБ-025	0,975	393	143	—	—
СЭБ-06	0,94	393	125	245	0,2
СЭБ-15	0,85	378	8	237	0,38
СЭБ-27	0,73	—	—	224	0,47
СЭБ-45	0,55	—	—	233	0,49
СЭБ-58	0,42	—	—	229	0,47
СЭБ-80	0,20	384	87	234	0,40
СЭБ-89	0,11	385	88	236	0,38
Полибутен-1	0,00	393	90	240	0,40
СЭГ-003	0,997	403	186	—	—
СЭГ-015	0,985	398	142	—	—
СЭГ-02	0,98	393	150	—	—
СЭГ-03	0,97	393	127	248	0,13
СЭГ-04	0,96	392	92	243	0,16
СЭГ-055	0,945	391	98	236	0,20
СЭГ-068	0,932	389	80	231	0,20
СЭГ-079	0,921	391	62	238	0,30
СЭГ-95	0,05	—	—	218	0,32
Полигексен-1	0,00	—	—	228	0,29

1-олефина. В расчетах принимали $r_1=5,6$ и $r_2=0,14$ для СЭП [7], $r_1=12,5$ и $r_2=0,03$ для СЭБ [4]. Ввиду отсутствия таких данных для СЭГ принимали $r_1=16$ и $r_2=0,05$ для системы этилен – 1-октен [4].

Теплоемкость отожженных (медленно охлажденных из расплава) и закаленных (полученных мгновенным охлаждением расплава в жидким азоте) образцов изменили с относительной погрешностью не более 3% в температурном интервале 140–480 К с помощью дифференциального калориметра на диатермической оболочке [9] при скорости нагревания 2 К/мин.

Равновесные значения удельного объема расплава v в интервале температур 330–490 К и диапазоне давлений 27,8–100 МПа определяли с помощью термопьезометра [10] (максимальная погрешность $5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{кг}$), удельный объем при нормальном давлении v_0 находили путем подбора из условия минимальной вариации параметра B в уравнении Тэйта $1-v/v_0=0,0894 \ln(1+p/B)$ во всем диапазоне давлений p .

Мгновенное (квазиадиабатическое) повышение давления в камере сжатия термопьезометра на величину $\Delta p=9,7$ МПа сопровождается стремительным повышением температуры расплава от T_0 до $T_{\text{макс}}$ и последующей медленной релаксацией температуры до исходного значения T_0 благодаря постепенному выравниванию температурных полей в образце за счет температуропроводности. Коэффициент температуропроводности a определяли с погрешностью около 2% по наклону прямой, описывающей зависимость $\ln \tau$ от времени t (где $\tau=(T-T_0)/(T_{\text{макс}}-T_0)$ – приведенная температура, T – текущая температура образца в ходе релаксации).

Плавление и стеклование. На кривых теплоемкости всех отожженных образцов наблюдаются сравнительно небольшие скачки теплоемкости ΔC_p при температуре стеклования аморфной фазы T_c и эндотермические эффекты с максимумами при температуре плавления кристаллической фазы T_c . Закалка приводит к увеличению ΔC_p и появлению в ряде случаев экзотермических пиков «холодной кристаллизации» в области температур $T_c+(30-40)$ К.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, для отожженных образцов всех серий температура плавления кристаллической фазы $T_{\text{пл.}}$ и глубина кристаллизации, выражаемая теплотой плавления $\Delta H_{\text{пл.}}$, закономер-

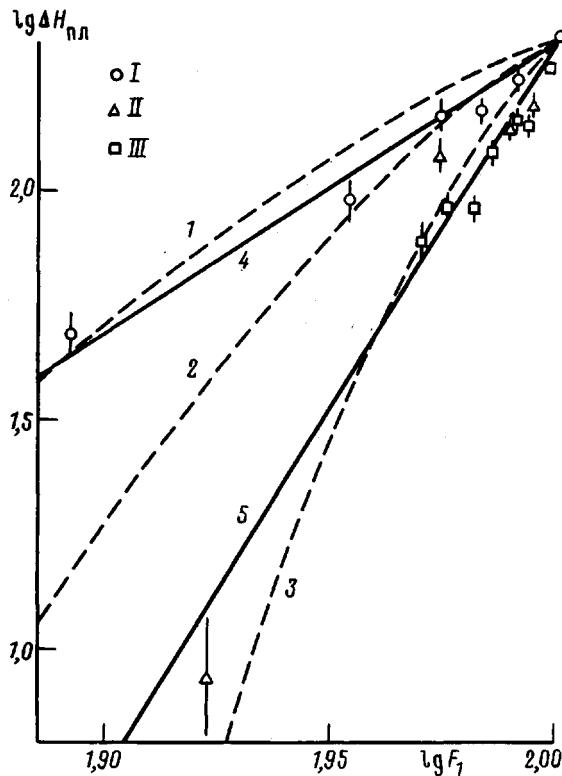


Рис. 1. Зависимость от состава теплоты плавления кристаллической фазы для сополимеров ряда СЭП (I), СЭБ (II) и СЭГ (III). Кривые 1–3 построены по уравнению (2), прямые 4, 5 – по уравнению (3) и данным, приведенным в тексте

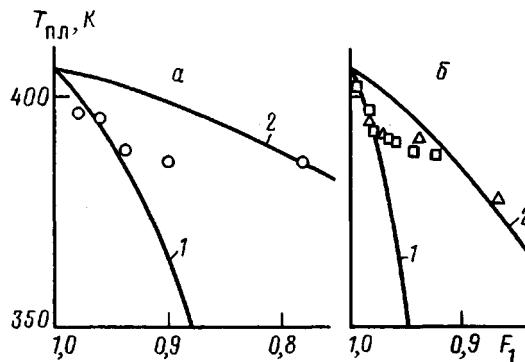


Рис. 2. Зависимость от состава температур плавления кристаллической фазы сополимеров ряда СЭП (а), СЭБ и СЭГ (б). Кривые 1 и 2 построены по уравнению (5) и данным, приведенным в тексте

но понижаются по мере уменьшения F_1 , причем этот эффект проявляется сильнее в образцах серий СЭБ и СЭГ по сравнению с СЭП. Согласно теории [1], зависимость равновесной степени кристалличности статистического сополимера от его состава выражается формулой

$$X = (F_1/p)(1-p)^2 p^{\xi^*} \{p(1-p)^{-2} - e^{-\theta}(1-e^{-\theta})^{-2} + \xi^*[(1-p)^{-1} - (1-e^{-\theta})^{-1}]\}, \quad (2)$$

где $\xi^* = -\{\ln(DF_1/p) + 2\ln[(1-p)/(1-e^{-\theta})]\}/(\theta + \ln p)$ – критическое число мономерных звеньев в непрерывной последовательности компонента 1, при котором сохраняется возможность его кристаллизации; $\theta = (\Delta H_{\text{пл}}^0 / R)(1/T - 1/T_{\text{пл}}^0)$ – приведенная степень переохлаждения; $D = \exp(-2\sigma_e)$

$/RT$) — вклад межфазной поверхностной энергии на границе раздела расплав — торцевая грань кристалла; σ_e — термодинамический барьер кристаллизации.

Теоретические зависимости $\Delta H_{\text{пл}}$ от F_1 , построенные с помощью уравнения (2), показаны в двойных логарифмических координатах на рис. 1. (В расчетах принимали $F_1=p$, $T_{\text{пл}}^0=406$ К, $\Delta H_{\text{пл}}^0=230$ кДж/кг, $T=300$ К при варьируемом $\ln D$.) Для образцов серии СЭП приблизительно линейное изменение экспериментальных значений $\lg \Delta H_{\text{пл}}$ в функции $\lg F_1$ не может быть описано уравнением (2) во всем диапазоне составов, хотя наблюдается удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом в области $F_1 > 0,90$ (при $\ln D = -5$ и $\zeta^* = 16-18$) и $F_1 < 0,90$ (при $\ln D = 1$ и $\zeta^* = 10-13$). Понижение глубины кристаллизации при переходе к серии СЭБ и СЭГ может быть качественно учтено уравнением (2) при $\ln D = -15$ и $\zeta^* = 30-33$.

Из проведенного анализа вытекает, что обнаруженную экспериментально тенденцию к уменьшению кристалличности сополимеров одного и того же состава при переходе от СЭП к СЭБ и СЭГ в рамках равновесной теории [1] можно отнести лишь на счет повышения термодинамического барьера кристаллизации D , однако требующееся для формального учета этого фактора увеличение параметра σ_e на несколько десятичных порядков, разумеется, не имеет физического смысла. Более того, как уже отмечалось, уравнение (2) неспособно воспроизвести наблюдаемый в эксперименте линейный характер зависимости $\lg \Delta H_{\text{пл}}$ от $\lg F_1$, который описывается эмпирическим уравнением

$$\lg \Delta H_{\text{пл}}(\text{кДж/кг}) = A + B \lg F_1, \quad (3)$$

при значениях $A = -10,8 \pm 2,2$ и $B = 6,6 \pm 0,9$ для серии СЭП, и $A = -30,4 \pm 3,4$ и $B = 16,4 \pm 1,3$ для серий СЭБ и СЭГ (рис. 1). Примечательно, что значения эмпирического параметра B , которым приписывают смысл критической длины непрерывной последовательности мономерных звеньев кристаллизующегося компонента цепи [11], примерно вдвое меньше расчетных значений параметра ζ^* в уравнении (2), причем они также растут при переходе от СЭП к СЭБ и СЭГ.

Как видно из табл. 1, по мере понижения F_1 темп уменьшения $T_{\text{пл}}$ для образцов сополимеров всех серий уменьшается. Предварительные расчеты показали, что такой характер зависимости $T_{\text{пл}}$ от состава не может быть описан с помощью уравнения (1), поскольку это потребовало бы изменения с составом параметров p или $\Delta H_{\text{пл}}^0$. Можно предположить, что обнаруженное несоответствие объясняется зависимостью $T_{\text{пл}}$ сополимера не только от F_1 , но и от высоты кристаллита l , как это следует из соотношения [1]

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^0 (1 - 2\sigma_e / \Delta H_{\text{пл}}^0 l), \quad (4)$$

где значения $T_{\text{пл}}^0$ и $\Delta H_{\text{пл}}^0$ относятся к кристаллической фазе гомополимера 1 при $l \rightarrow \infty$. Если предположить, что глубина кристаллизации сополимера X совпадает с «линейной» степенью кристалличности $X' = l/(l + nl_0)$ [12], то подставляя $l = Xnl_0/(1-X)$ и $X = 10^4 F_1^B$ из уравнения (3) в формулу (4), получаем после преобразований

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^0 - (C/n) (1/10^4 F_1^B - 1) \quad (5)$$

Здесь n — число единичных связей цепи длиной $l_0 = 1,27 \cdot 10^{-10}$ м каждая, вытесненных в межкристаллитные прослойки, $C = 2\sigma_e T_{\text{пл}}^0 / \Delta H_{\text{пл}}^0 \cdot l_0$.

На рис. 2 показаны кривые зависимости $T_{\text{пл}}$ от состава сополимеров, рассчитанные по уравнению (5) при $\sigma_e = 80 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $T_{\text{пл}}^0 = 406$ К, $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 28$ кДж/м³ [12, 13], приведенных выше значениях параметров A и B из уравнения (3) для различных серий и варьируемых значениях n . Как и при обсуждении этих же данных в рамках уравнения (1), наблюдаемый характер зависимости $T_{\text{пл}}$ от состава может быть описан с помощью уравнения (5) только в предположении, что уменьшение F_1 сопровождается закономерным увеличением параметра n от 50 до 400.

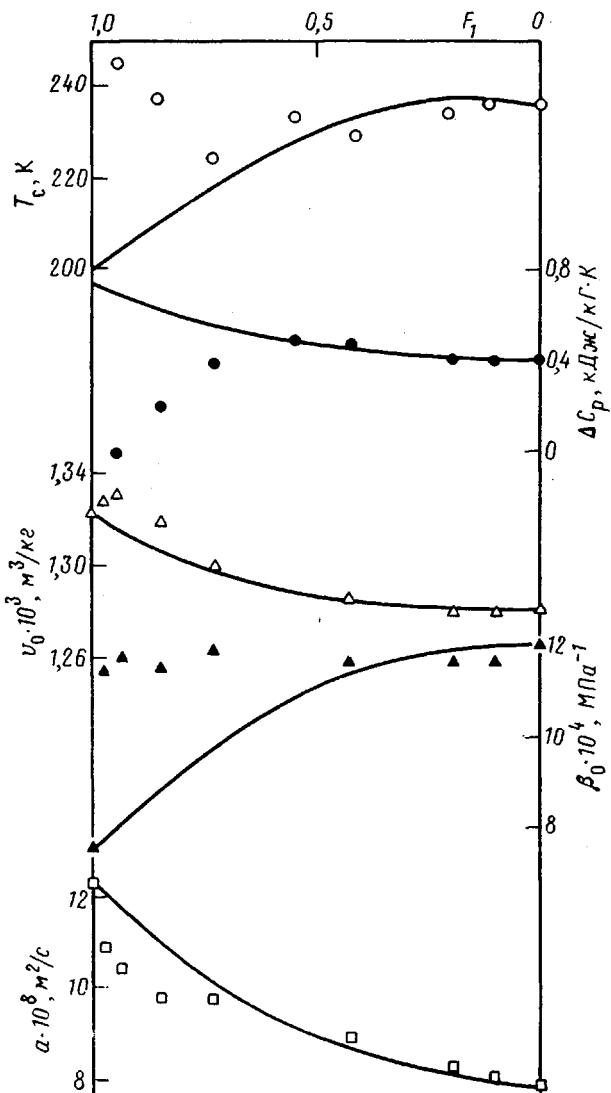


Рис. 3. Зависимость от состава сополимеров ряда СЭБ температуры стеклования T_c , скачка теплоемкости при температуре стеклования ΔC_p , а также удельного объема v_0 , коэффициента изотермической сжимаемости β_0 и коэффициента температуропроводности a расплава при 463 К. Сплошные кривые построены согласно уравнению (6)

Графики зависимости температуры стеклования аморфной фазы T_c и соответствующего скачка теплоемкости ΔC_p для закаленных образцов серии СЭБ приведены на рис. 3. Аналогичные графики были построены и для всех остальных серий. При условии отсутствия влияния кристаллической фазы любое термодинамическое свойство сополимера в аморфном состоянии в первом приближении должно подчиняться очевидному аддитивному соотношению [14]

$$Z = Z_{11}f_{11} + 2Z_{12}f_{12} + Z_{22}f_{22}, \quad (6)$$

в котором Z_{11} , Z_{22} и Z_{12} — «парциальные» значения данного свойства для соответствующих диад. Как видно из рис. 3, экспериментальные значения ΔC_p описываются уравнением (6) лишь в области $F_1 < 0,8$ (в расчетах принимали $Z_{11}=20,5$ Дж/моль·К, $Z_{22}=22,4$ Дж/моль·К, $Z_{12}=21,5$ Дж/моль·К). Сходные результаты были получены и для остальных рядов (табл. 2). Заниженные (по сравнению с аддитивными) значения ΔC_p в

Таблица 2

Расчетные значения вкладов диад в свойства сополимеров

Образец	Z	T_c, K	$\Delta C_p, \text{Дж}/\text{моль}\cdot\text{К}$	$v_0 \cdot 10^3, \text{м}^3/\text{кг}$	$\beta_0 \cdot 10^4, \text{МПа}^{-1}$	$a \cdot 10^{-8}, \text{м}^2/\text{с}$	$3C/N$	γG
СЭП	Z_{11}	200	20,5	1,322	7,5	12,6	0,87	2,44
	Z_{12}	215	21,5	1,250	12,4	7,0	1,8	7,25
	Z_{22}	258	23,5	1,339	10,0	8,2	0,84	4,35
СЭБ	Z_{12}	250	21,5	1,270	12,0	8,5	1,8	7,10
	Z_{22}	236	22,4	1,281	12,1	7,8	0,84	4,10
СЭГ	Z_{22}	228	20,3	1,319	12,5	8,5	2,02	6,20

области $F_i > 0,8$ можно объяснить неполной аморфизацией и (или) изменением структуры аморфной фазы закаленных образцов. Учет поправки на остаточную кристалличность, однако, не ликвидировал это расхождение, а позволил лишь слегка приблизить скорректированные значения ΔC_p к теоретической кривой.

Для всех рядов (на рис. 3 в качестве примера показаны данные для ряда СЭБ) теоретическая зависимость температур стеклования T_c от состава, рассчитанная с помощью уравнения Каучмена [15]

$$\ln T_c = (f_{11}\Delta C_p^{11} \ln T_c^{11} + 2f_{12}\Delta C_p^{12} \ln T_c^{12} + f_{22}\Delta C_p^{22} \ln T_c^{22}) / (f_{11}\Delta C_p^{11} + 2f_{12}\Delta C_p^{12} + f_{22}\Delta C_p^{22}), \quad (7)$$

удовлетворительно описывает экспериментальные данные лишь в области $F_i < 0,8$ (в расчетах использовали значения «парциальных» вкладов, приведенные в табл. 2). Большие положительные отклонения экспериментальных значений T_c от теоретических зависимостей в области $F_i > 0,8$ указывают на качественное изменение структуры аморфной фазы сополимеров, причиной которого, вероятно, является армирующее действие кристаллитов.

Свойства расплавов. Предположение об изменении структуры аморфной фазы сополимеров при переходе в область повышенных содержаний этиленовых последовательностей ($F_i > 0,8$) было высказано на основании анализа данных для аморфно-кристаллических образцов, в которых свойства аморфной фазы зависели от уровня остаточной кристалличности. Представляло интерес обсудить свойства сополимеров в расплаве, где влияние кристаллической фазы, естественно, сведено к нулю.

Как и для ряда СЭБ (рис. 3), для всех исследованных рядов экспериментальные значения удельного объема v_0 , коэффициента изотермической сжимаемости $\beta_0 = 0,0894/B$ и коэффициента температуропроводности a , определенные при нормальном давлении, удовлетворительно подчиняются аддитивному соотношению (6) лишь в области $F_i < 0,8$ (в расчетах принимали значения соответствующих парциальных вкладов, приведенные в табл. 2).

В выбранных диапазонах температур и давлений значения удельного объема v всех исследованных образцов в пределах экспериментальных погрешностей описываются уравнением состояния Симхи — Сомсинского [13, 16]

$$\begin{aligned} P\tilde{v}/T = & [1 - 2^{-1/4}y(y\tilde{v})^{-1/4}]^{-1} + \\ & + (2y/T)(y\tilde{v})^{-2}[1,011(y\tilde{v})^{-2} - 1,2045], \end{aligned} \quad (8a)$$

которое справедливо при выполнении условия

$$\begin{aligned} (3C/N)^{-1}[1 + y^{-1} \ln(1-y)] = & (y/6T)(y\tilde{v})^{-2}[2,405 - 3,033(y\tilde{v})^{-2}] + \\ & + [2^{-1/4}y(y\tilde{v})^{-1/4} - 1/3][1 - 2^{-1/4}y(y\tilde{v})^{-1/4}]^{-1} \end{aligned} \quad (8b)$$

Таблица 3

Термодинамические и теплофизические характеристики расплавов

Полимер	P^* , МПа	$v^* \cdot 10^3$, м ³ /кГ	$T^* \cdot 10^{-4}$, К	$3C/N$ ($\pm 10\%$)	ηG
Полиэтилен	850	1,2234	1,2025	0,87	2,44±0,15
СЭП-02	650	1,2230	1,1450	0,82	3,33±0,64
СЭП-04	555	1,2350	1,2105	0,69	4,33±0,67
СЭП-10	535	1,2455	1,2225	0,63	4,14±0,76
СЭП-22	635	1,1995	1,1270	0,77	3,88±0,32
СЭП-43	965	1,1190	1,9265	1,50	5,00±0,31
СЭП-63	750	1,1520	1,0455	1,16	5,68±0,53
СЭП-68	780	1,1355	0,9560	1,24	5,61±1,23
Полипропилен	550	1,2508	1,2774	0,84	4,35±0,40
СЭБ-012	605	1,2230	1,1775	0,69	4,49±0,59
СЭБ-025	590	1,2225	1,1770	0,68	5,10±0,40
СЭБ-06	550	1,2170	1,1990	0,69	5,17±0,80
СЭБ-15	575	1,1555	1,0950	0,72	4,30±0,31
СЭБ-27	840	1,1195	1,0550	1,26	4,12±0,21
СЭБ-58	795	1,1160	1,1865	1,31	5,35±1,0
СЭБ-80	480	1,1885	1,2550	0,98	5,25±0,31
СЭБ-89	495	1,1890	1,2480	0,89	4,44±0,38
Полибутен-1	435	1,2034	1,2735	0,84	4,10±0,54
СЭГ-02	555	1,2305	1,2050	0,66	4,76±0,44
СЭГ-04	550	1,2410	1,2105	0,64	4,33±0,37
СЭГ-079	570	1,2005	1,1990	0,72	4,65±0,15
Полигексен-1	595	1,1926	1,0765	2,02	6,20±0,44

В уравнениях (8а) и (8б) $P=P/P^*$, $T=T/T^*$ и $\tilde{v}=v/v^*$, где $P^*=CkT^*/v^*$, $T^*=qz\varepsilon^*/Ck$ и v^* – характеристические параметры приведения по давлению, температуре и объему (qz – число внешних (межмолекулярных) контактов цепи, z – координационное число квазирешетки (обычно полагают $z=12$), C – число внешних степеней свободы, ε^* – энергетический параметр потенциала межмолекулярного взаимодействия); y – доля занятых мест квазирешетки; N – степень полимеризации.

Как видно из табл. 3, значения характеристических параметров приведения P^* , T^* и v^* , которые были определены путем обработки экспериментальных данных в рамках уравнений (8) по обычной методике [6, 14], являются типичными для неполярных карбоцепных полимеров [13] и удовлетворительно подчиняются (рис. 4) эмпирическим корреляциям [17].

$$(P^*v^*/T^*) = 1,319 - (3/2, 01) T^* \cdot 10^{-4} \quad (9a)$$

$$10^{-4}T^* = \ln(m_0v^*/9,3)^{2,4}, \quad (9b)$$

где m_0 – молекулярная масса эффективного сегмента цепи, моделирующей реальную макромолекулу, которая находится из соотношения $m_0 = 2,77 \cdot 10^{-3}/(P^*v^*/T^*)$. В то же время необычную зависимость от состава сополимера проявляют значения числа внешних степеней свободы (в расчете на повторяющееся звено реальной макромолекулы массой m), $3C/N = (P^*v^*/T^*) (3m/R)$, которые могут служить мерой тепловой подвижности макромолекул полимера в расплаве [13]. Как видно из рис. 5, значения параметра $3C/N$ для рядов СЭП и СЭБ, гомополимеры которых обладают близкими значениями $3C/N$ (табл. 3), удовлетворительно подчиняются соотношению (6) лишь в области $F_1 < 0,8$, тогда как в области $F_1 > 0,8$ наблюдаются заметные отрицательные отклонения от аддитивных значений. Примечательно, что в данной области составов аналогичным образом изменяются значения $3C/N$ и для сополимеров ряда СЭГ несмотря на более, чем двукратное различие значений этого параметра для соответствующих гомополимеров (0,88 для полиэтилена и 2,02 для полигексена-1). Это означает, что тепловая подвижность в расплаве макромолекул всех исследованных сополимеров при $F_1 > 0,8$ зависит только от содержания сомономера 2 в цепи, а не от его химической природы.

В заключение обсудим влияние температуры, давления и состава сополимеров на их теплопроводность в расплаве, которую находили под-

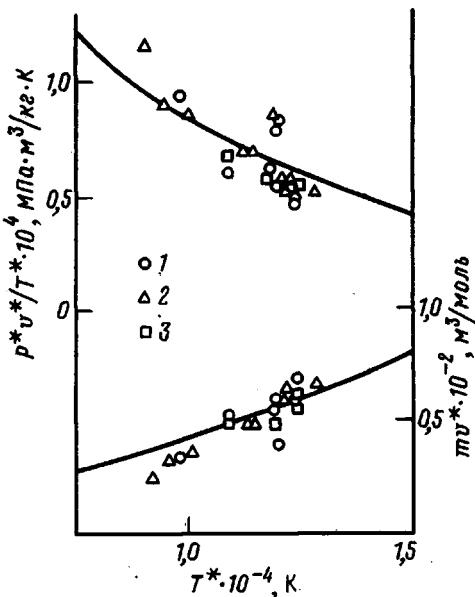


Рис. 4. Зависимости отношения P^*v^*/T^* и характеристического мольного объема mv^* от характеристической температуры T^* для сополимеров ряда СЭП (1), СЭБ (2) и СЭГ (3). Сплошные кривые проведены согласно уравнениям (9а) и (9б) соответственно

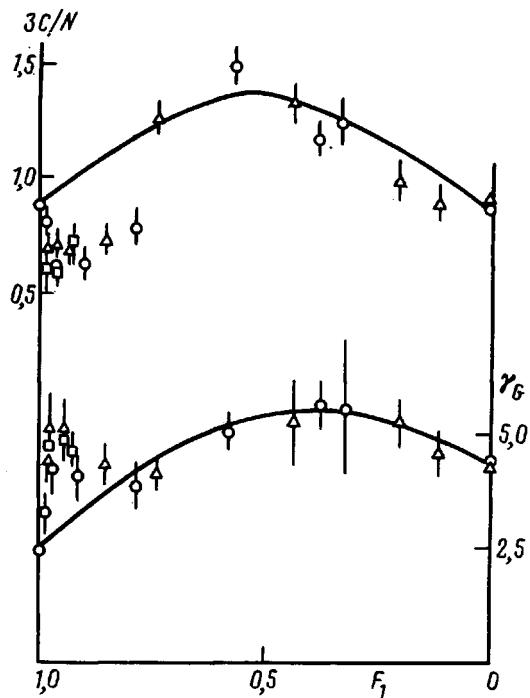


Рис. 5. Зависимости от состава сополимеров числа внешних степеней свободы в расчете на повторяющееся звено цепи $3C/N$ и квазирешеточного параметра Грюнайзена γ_G в расплаве. Сплошные кривые построены согласно уравнению (6)

становкой экспериментальных значений теплоемкости C_p , удельного объема v и температуропроводности a в стандартную формулу $\lambda = C_p a / v$. Рассчитанные таким образом значения λ в изобарных условиях не проявляют систематической зависимости от температуры, однако в изотермических условиях наблюдается закономерное повышение теплопроводности с давлением на начальной стадии с последующим выходом на на-

сыщение. Барическую зависимость теплопроводности расплава анализировали в рамках уравнения Баркера [13, 18]

$$\Delta\lambda/\lambda_p = \gamma_c \beta_f, \quad (10)$$

$\Delta\lambda = \lambda_p - \lambda$ — приращение теплопроводности расплава при повышении давления от нормального до P ; $\beta_f = f(0, T) [1 - \exp(-PV_0/kT)]$ — коэффициент изотермической сжимаемости свободного объема расплава; $f(0, T) = \exp(-1) \exp(-E_0/kT)$ — доля свободного объема при нормальном давлении и температуре T ; V_0 — объем, приходящийся на одну ячейку квазирешетки; E_0 — энергия образования дырки в расплаве. Значения перечисленных параметров, найденные путем обработки имеющихся данных согласно уравнению (10), также приведены в табл. 3 (как обычно [18, 19], в расчетах принимали универсальное значение $f(0, T_c) = 0,025$ для всех полимеров при соответствующих температурах стеклования T_c).

Подобно $3C/N$, значения эффективного квазирешеточного параметра Грюнайзена γ_c для расплавов исследованных сополимеров удовлетворительно описываются соотношением (6) в области $F_i < 0,8$, однако в области $F_i > 0,8$ наблюдаются уже не отрицательные, а положительные отклонения от аддитивной кривой (рис. 5). По всей вероятности, корреляция между параметрами $3C/N$ и γ_c , обнаруженная для ряда гибкоцепных гомополимеров [19, 20], неприменима для сополимеров.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что обнаруженные нами отклонения термодинамических и теплофизических характеристик расплавов всех исследованных рядов от аддитивного соотношения (6), справедливого для сополимеров со строго статистическим характером распределения разноименных мономерных единиц в цепи, приходятся именно на ту область составов, в которой длина непрерывных последовательностей этилена оказалась достаточной для их кристаллизации. Отсюда вытекает, что в аспекте микроструктуры распределение разноименных последовательностей в цепи на уровне диад отличается от статистического, так что макромолекулы состоят из достаточно протяженных этиленовых последовательностей, разделенных мономерными звенями другой природы.

Таким образом, совокупность полученных в настоящей работе результатов позволяет сформулировать следующие выводы. В силу более высокой константы сополимеризации этилена по сравнению с другими сомономерами макромолекулы сополимеров всех рядов в области $F_i > 0,8$ облашают микроблочным строением, для которого характерно чередование достаточно протяженных последовательностей этилена и мономерных звеньев иной природы. В этой области составов свойства расплавов зависят не от химической природы сомономера, а лишь от их относительного содержания, в то время как природа сомономера влияет на способность этиленовых последовательностей к кристаллизации, а именно: при одном и том же мольном содержании сомономера глубина кристаллизации и температура плавления кристаллической фазы понижаются по мере усложнения молекулярного строения сомономера. По мере уменьшения относительного содержания этилена этот эффект ослабевает, так что в области $F_i < 0,8$ свойства сополимеров всех рядов подчиняются стандартным аддитивным соотношениям для статистических сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л., 1966. 336 с.
2. Alamo R., Domszy R., Mandelkern L. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 26. P. 6587.
3. Alamo R. G., Mandelkern L. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 3. P. 1273.
4. Hunter B. K., Russell K. E., Scamell M. V., Thompson S. L. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 5. P. 1383.
5. Clas S.-D., McFaddin D. C., Russell K. E., Scamell M. V. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1987. V. 25. № 10. P. 3105.
6. Привалко В. П., Шморун А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 392.
7. Веселовская Е. В., Северова Н. Н., Дунтов Ф. И., Голосов А. П., Карапес А. Н., Гольденберг А. Л., Крейцер Т. В., Бухгалтер В. И. Сополимеры этилена. Л., 1983. 224 с.

8. Gardner I. J., Cozewith C., Strate C. Ver. // Rubber Chem. and Technol. 1971. V. 44. № 4. P. 1015.
9. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М., 1976. 216 с.
10. Привалко В. П., Ярема Г. Е., Бесклубенко Ю. Д., Титов Г. В. Физические методы полимеров. Киев, 1981. С. 107.
11. Burfield D. R. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 12. P. 3020.
12. Balta Calleja F. J., Rueda D. R. // Polymer J. 1974. V. 6. № 3. P. 216.
13. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. 240 с.
14. Привалко В. П., Арбузова А. П., Загданская Н. Е., Пасько С. П., Федорова Л. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1892.
15. Couchman P. R. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 770.
16. Simha R., Somcynsky T. // Macromolecules. 1969. V. 2. № 4. P. 342.
17. Olabisi O., Simha R. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 2. P. 211.
18. Frost R. S., Chen R. Y. S., Barker R. E., Jr. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 10. P. 4506.
19. Привалко В. П., Рехтета Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 443.
20. Рехтета Н. А. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л., ЛИТМО, 1989. 16 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
03.09.90

V. P. Privalko, A. V. Shmorgun

**THERMODYNAMIC PROPERTIES OF RANDOM COPOLYMERS
OF ETHYLENE AND 1-OLEFINES IN THE SOLID STATE
AND IN MELT**

S u m m a r y

Heat capacity under normal pressure in the 140-180 K range and specific volume, temperature and heat conductivity in the 330-490 K temperature range and 27.8-100 MPa pressure range have been studied for random copolymers of ethylene and propylene, butene-1 and hexene-1. For copolymers containing above 0.8 of ethylene units their distribution has a block character resulting in retaining of the capacity to crystallization of ethylene sequences and in the deviation of thermodynamic characteristics of melts from additive relations for diads being valid in other composition ranges.