

$$\ln \vartheta = f(\tau)$$

УДК 536.758+678.01:536.42

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ПЛАВЛЕНИЯ И СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

В. Ф. СКОРОДУМОВ

(Московский государственный текстильный университет им. А. Н. Косыгина)

В настоящее время в различных отраслях промышленности, в том числе текстильной, широкое распространение получили полимерные материалы. При производстве таких материалов и изделий из них, а также при их эксплуатации и переработке необходимо знать их температуру плавления T_m и стеклования T_g . Одной из

перспективных статистико-термодинамических моделей, позволяющих решить указанную задачу, является решеточная модель, которая с успехом была использована в энтропийной теории стеклования Гиббса-ДиМарцио [1] (далее теория ГД). Однако модель, если она является корректной, должна давать правильные пред-

сказания во всех случаях ее применения, а не только в каком-либо одном случае. Большой интерес поэтому представляет применение решеточной модели в случае плавления полимеров. Предварительная оценка показала перспективность решеточной модели для решения этой задачи [2]. Однако использование единого параметра z в [2] вместо валентности скелетных атомов z_v и координационного числа решетки z_c приводит к потере физического смысла параметра z и существенно снижает ценность модели. В данной работе произведена оценка предсказаний решеточной модели без указанного объединения параметров.

Для описания свойств расплава используется решеточная модель объемной полимерной фазы, в которой общее число узлов решетки

$$N = xn_x + n_0,$$

где n_x – число полимерных молекул, каждая из которых занимает x узлов решетки; n_0 – число вакантных узлов. Каждый узел является центром элементарной ячейки

объемом v , объем полимерного расплава $V_L = v(xn_x + n_0)$. Будем полагать, что v – величина постоянная и объем системы может изменяться с изменением температуры T и давления p только в результате изменения числа дырок n_0 . Для учета конформаций макромолекул используется поворотно-изомерная аппроксимация, согласно которой каждая связь в макромолекуле может находиться или в одном транс-состоянии с энергией ε_1 , или в $z_v - 2$ гош-состояниях с повышенной энергией ε_2 . Для расчета числа конфигураций используется аппроксимация Хаггинса-Гуггенгейма. Предполагается, что в кристаллическом состоянии макромолекулы абсолютно упорядочены (доля гош-связей, $f = 0$) и уложены параллельно друг другу при отсутствии вакансий на решетке, объем системы $V_s = vx n_x$, а конфигурационная энтропия кристалла равна нулю. Температура T_m определяется из равенства свободных энергий Гиббса расплава и кристалла, рассчитываемых методами статистической термодинамики, что дает следующую систему уравнений для определения T_m :

$$\ln \frac{v_0^{z_c/2-1}}{s_0^{z_c/2}} - \frac{E_h s_x^2}{kT_m} - \frac{pv}{kT_m} = 0, \quad (1)$$

$$(E_h s_x + pv)n_0 - kT_m x n_x \left(-\frac{v_0}{v_x} \ln s_0 + \frac{z_c - 2}{2v_x} \ln \frac{v_0}{s_0} + \frac{1}{x} \ln \frac{((z_c - 2)x + 2)(z_c - 1)}{2s_x} + \frac{x - 3}{x} \ln (1 + (z_v - 2)e^{-\Delta\varepsilon/kT_m}) \right) = 0, \quad (2)$$

где $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ – термодинамическая гибкость; $v_0 = n_0 / (xn_x + n_0)$ – объемная доля вакантных узлов; $v_x = 1 - v_0$ – объемная доля занятых узлов; $s_0 = z_c n_0 / (((z_c - 2)x + 2)n_x + z_c n_0)$ – поверхностная доля вакантных узлов; $s_x = 1 - s_0$ – поверхностная доля занятых узлов; $E_h = z_c \varepsilon^* / 2$ – "дырочная" энергия; $(-\varepsilon^*)$ – энергия связи сегмент-сегмент; k – постоянная Больцмана.

Согласно теории ГД стеклование полимеров является отражением фазового перехода второго рода, который может быть достигнут при бесконечно медленном охлаждении полимерного расплава и температура которого T_2 является нижним пределом реально наблюдаемой температуры стеклования. В случае скорости охлаждения или нагрева порядка нескольких градусов в минуту соотношение между температурами T_g и T_2 подчиняется соотношению $T_g / T_2 \cong 1,3$. Критерием наступле-

ния фазового перехода является равенство нулю конфигурационной энтропии полимерного расплава, что при использовании

методов статистической термодинамики дает следующую систему уравнений для определения T_2 :

$$f = \frac{(z_v - 2)e^{-\Delta\varepsilon/kT_2}}{1 + (z_v - 2)e^{-\Delta\varepsilon/kT_2}}, \quad (3)$$

$$\ln \frac{v_0^{z_c/2-1}}{s_0^{z_c/2}} - \frac{E_h s_x^2}{kT_2} - \frac{pv}{kT_2} = 0, \quad (4)$$

$$-\frac{v_0}{v_x} \ln s_0 + \frac{z_c - 2}{2v_x} \ln \frac{v_0}{s_0} - \frac{\ln s_x}{x} + \frac{1}{x} \ln \frac{((z_c - 2)x + 2)(z_c - 1)}{2} + \frac{x - 3}{x} (f \ln(z_v - 2) - f \ln f - (1 - f) \ln(1 - f)) = 0. \quad (5)$$

Наибольшее значение с точки зрения технологических свойств материала имеют температуры T_m и T_g высокомолекулярного полимера. Для испытания теории в качестве модельного вещества наиболее удобно использовать полиэтилен, для которого известны надежные термодинамические данные. При этом весьма полезно рассмотреть поведение T_m и T_g в случае низкой молекулярной массы, когда малые изменения последней приводят к большим изменениям температуры и других термодинамических свойств.

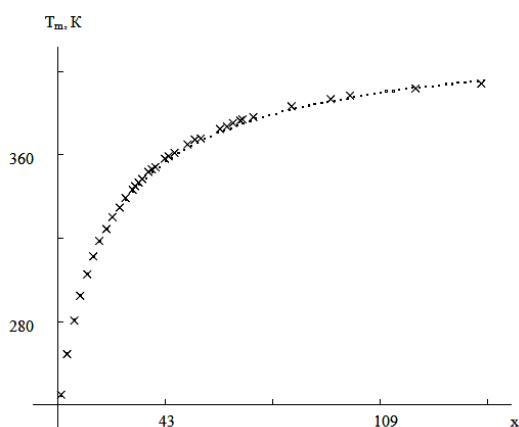


Рис. 1

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по температуре плавления парафинов C_xH_{2x+2} [3] и теоретические температуры плавления парафинов, рассчитанные согласно уравнениям (1) и (2) для случая $z_v = z_c = 4$, $E_h/\Delta\varepsilon = 1,25$ и $\Delta\varepsilon = 3400$ Дж/моль звеньев CH_2 (далее

случай 1). Из рисунка видно хорошее согласие экспериментальных данных (кресты) и теоретических данных (точки). Такое же хорошее согласие наблюдается и в случае плавления парафинов под давлением, а также и в случае большой молекулярной массы. Действительно, рассмотрим, например, экспериментальные данные по температуре плавления полиэтилена Lupolen 6041D с $\overline{M}_n = 70000$ [4], полученные методом дилатометрии при высоком давлении (рис. 2, светлые кружки), и теоретические данные в случае $x = 5000$, $z_v = 4$, $z_c = 6$, $E_h/\Delta\varepsilon = 1,3$, $\Delta\varepsilon = 2860$ Дж/моль (далее случай 2) и $V_S = 4,1$ см³/моль звеньев CH_2 (квадраты). Как видно из рисунка, наблюдается хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными данными.

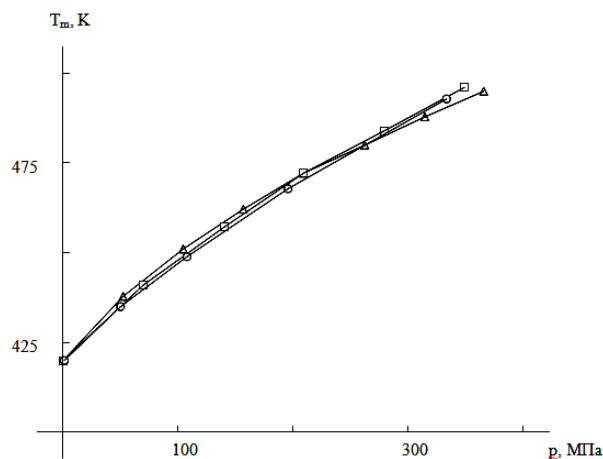


Рис. 2

На рис. 2 также представлена теоретическая линия плавления для случая 1 и $V_s = 6,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ (треугольники), для которого наблюдалось хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными данными в случае низкомолекулярных парафинов. Из рисунка видно хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных и в этом случае. Поскольку используемое значение параметра V_s примерно в четыре раза меньше экспериментального значения, его можно рассматривать как регулировочный. Учет истинного значения V_s и его зависимости от температуры и давления приводит к резкому усложнению термодинамических соотношений без заметного увеличения точности определения температур T_m и T_g . При этом, однако, заметно улучшается согласие между теоретическими и экспериментальными данными по другим параметрам (энтальпии плавления, скачка теплоемкости при стекловании и т.д.)

Примечательным является теоретическая величина и поведение отношения T_g/T_m с ростом число звеньев цепи и давления. Расчеты с использованием уравнений (1)...(5) показывают, что величина отношения T_g/T_m слабо зависит от x и находится в пределах 0,5...0,6. Известно, что при атмосферном давлении хорошо выполняется эмпирическое правило Бойера [5], согласно которому для симметрических полимеров $T_m \cong 2T_g$, а для несимметрических $T_m \cong 1,4T_g$, что хорошо согласуется с теоретическими значениями отношения T_g/T_m . Расчеты показывают, что с ростом давления отношение T_g/T_m не увеличивается, так что разность $T_m - T_g$ должна увеличиваться. Это обстоятельство приводит к парадоксальному выводу, что с ростом давления кристаллизация должна облегчаться, так как хорошо известно, что чем больше указанная разность, тем легче условия кристаллизации. Далее расчеты

для случая 2 и $p=0$ дают $T_m = 420 \text{ К}$, $T_g = 235 \text{ К}$ и $T_g/T_m = 0,56$, а для случая 1 и $p=0$ $T_m = 420 \text{ К}$, $T_g = 247 \text{ К}$ и $T_g/T_m = 0,587$. Известно, что температура стеклования полиэтилена в зависимости от метода измерения имеет различное значение, но в среднем равна 250 К, что хорошо согласуется с теоретическими данными.

ВЫВОДЫ

Изложенная решеточная модель позволяет определять температуры плавления и стеклования полиэтилена и может быть использована для прогнозирования свойств полимерных материалов. Таким образом, появляется возможность с помощью ограниченного числа структурных параметров, имеющих ясный физический смысл, определить важные технологические и эксплуатационные параметры полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скородумов В.Ф., Годовский Ю.К. Стеклование полимеров под давлением (теплофизические аспекты) // Высокомолекулярные соединения – Б. – 1993, № 4, т. 35. С. 214...228.
2. Скородумов В.Ф., Мотавкин А.В., Покровский Е.М. Определение температуры плавления и стеклования полимеров с помощью решеточной модели // Химические волокна. – 2005, № 1. С. 33...35.
3. Вундерлих Б. Физика макромолекул / Пер. с англ. – М.: Мир, 1984.
4. Dollhopf Walter. Druckdilatometrie an einigen n-Alkanen und Polymeren. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften verliehen von der Universitat Ulm durch die Fakultat fur Naturwissenschaften und Mathematik, 1979.
5. Boyer R.F. The relation of transition temperatures to chemical structure in high polymers. // Rubber Chem. Technol. – V. 36, N. 5, 1963, p. 1303...1421.

Рекомендована кафедрой физики. Поступила 24.04.09.