

К. С. Дибирова, Г. В. Козлов, Г. М. Магомедов,
Г. Е. Заиков

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Ключевые слова: аморфно-кристаллический полимер, теплоемкость, структура, молекулярная подвижность, фрактальная размерность.

Показано, что структурный анализ удельной теплоемкости аморфно-кристаллических полимеров может быть адекватно выполнен в рамках двух моделей: кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров и фрактального анализа. В обоих случаях рост теплоемкости обусловлен усилением молекулярной подвижности по мере повышения температуры.

Key words: semicrystalline polymer, specific heat, structure, molecular mobility, fractal dimension.

It has been shown that the structural analysis of semicrystalline polymers specific heat can be performed equivalently within the frameworks of two models: cluster model of polymers amorphous state structure and fractal analysis. In both cases a specific heat growth is due to molecular mobility intensification at temperature enhancement.

Введение

Теплоемкость системы определяется как отношение количества теплоты, сообщенной системе в каком-либо процессе, к изменению ее температуры [1]. Теплоемкость является важной теплофизической характеристикой, которая связана как со структурными показателями полимера (например, с его степенью кристалличности), так и его свойствами. В настоящее время существует ряд теоретических трактовок теплоемкости, связанных с молекулярной структурой полимера [2], но структурный анализ этого важного свойства не разработан. Целью настоящей работы является исследование взаимосвязи структуры и удельной теплоемкости для аморфно-кристаллических полимеров. В качестве теоретической структурной модели будут использованы кластерная модель структуры аморфного состояния полимеров [3] и фрактальный анализ [4].

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использованы газофазный полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) промышленного производства марки ПЭВП-273, ГОСТ 16338-85 со средневесовой молекулярной массой $2,5 \times 10^5$ и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) также промышленного производства марки П2020-Т, имеющий показатель текучести расплава 1,2-3,0 г/10 мин. Степень кристалличности ПЭВП и ПЭНП, рассчитанная по плотности образцов, равна 0,69 и 0,45, соответственно.

Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Injection Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Тайвань) при температуре материального цилиндра 453-473 К, температуре формы 333 К и давлении запаривания 8 МПа.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводили на универсальной

испытательной машине Gotech Testing Machine СТ-TCS 2000, производства ФРГ, в интервале температур испытаний $T=293-363$ К и при скорости деформации $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Величины удельной теплоемкости при постоянном давлении C_p приняты по данным работы [1].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости удельной теплоемкости C_p в интервале температур $T=293-363$ К для исследуемых ПЭВП и ПЭНП. Как можно видеть, для ПЭНП в указанном интервале T и ПЭВП при $T \leq 333$ К наблюдаются линейные зависимости $C_p(T)$. Как считается в настоящее время, такой тип указанной зависимости является результатом нелинейно изменяющихся с температурой вкладов различных колебательных мод низкочастотного колебательного спектра макромолекул [2]. В такой трактовке нелинейная зависимость $C_p(T)$ для ПЭВП при $T > 333$ К обусловлена доминирующим вкладом одной из указанных выше колебательных мод.

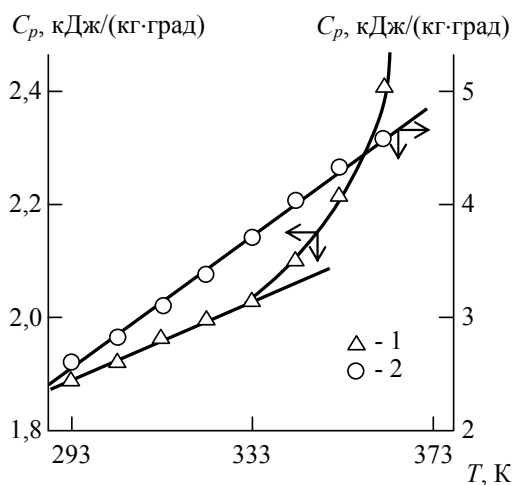


Рис. 1 - Зависимости удельной теплоемкости при постоянном давлении C_p от температуры испытаний T для ПЭВП (1) и ПЭНП (2)

Повышение величины C_p по мере роста T обусловлено усилением подвижности кинетических элементов макромолекул, т.е. усилением молекулярной подвижности, при нагревании. Простейшим вариантом структурного анализа указанного эффекта является следующий. Как известно [3], наблюдается усиление молекулярной подвижности полимеров по мере увеличения относительной доли рыхлоупакованной матрицы их структуры $\varphi_{р.м.}$. Для аморфно-кристаллических полимеров оценить величину $\varphi_{р.м.}$ можно следующим образом [3]:

$$\varphi_{р.м.} = 1 - K - \varphi_{кл}, \quad (1)$$

где K – степень кристалличности, $\varphi_{кл}$ – относительная доля областей локального порядка (нанокластеров), формирование которых в расстеклованной аморфной фазе полиэтиленов обусловлено натяжением участков цепей в указанной фазе (аморфных) цепей в процессе кристаллизации [3].

Величину $\varphi_{кл}$ оценить согласно следующему перколяционному соотношению [3]:

$$\varphi_{кл} = 0,03(1 - K)(T_{пл} - T)^{0,55}, \quad (2)$$

где $T_{пл}$ и T – температуры плавления и испытаний, соответственно. Для ПЭВП $T_{пл}=403$ К, для ПЭНП $T_{пл}=383$ К [1].

На рис. 2 приведена зависимость $C_p(\varphi_{р.м.})$ для исследуемых полиэтиленов, которая хорошо аппроксимируется общей линейной корреляцией, аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$C_p = 9\varphi_{р.м.}, \quad \text{кДж/(кг·К)}. \quad (3)$$

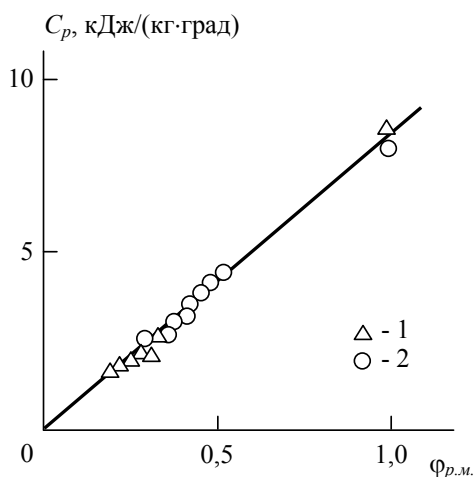


Рис. 2 - Зависимость удельной теплоемкости при постоянном давлении C_p от относительной доли рыхлоупакованной матрицы $\varphi_{р.м.}$ для ПЭВП (1) и ПЭНП (2)

Линейная корреляция $C_p(\varphi_{р.м.})$ наблюдалась ранее и для других полимерных материалов. Авторы [4] получили следующую зависимость для дисперсно-наполненных нанокомпозитов на основе термостойкого аморфного полиамида (фенилона Ф-2):

$$C_p = 2,36\varphi_{р.м.}, \quad \text{кДж/(кг·К)}, \quad (4)$$

а в работе [5] такая же корреляция для указанного выше фенилона Ф-2 имеет следующий вид:

$$C_p = 0,70 + 1,38\varphi_{р.м.}, \quad \text{кДж/(кг·К)}. \quad (5)$$

Сравнение уравнений (3) и (4) демонстрирует, что постоянный коэффициент в уравнении (3) существенно выше, чем в аналогичном соотношении (4). Это означает, что для полиэтиленов величина C_p при одинаковом значении структурного параметра $\varphi_{р.м.}$ будет существенно (более чем в 3 раза) выше, чем для нанокомпозитов на основе фенилона. Очевидно, это различие объясняется значительно более высокой молекулярной подвижностью в расстеклованной рыхлоупакованной матрице полиэтиленов по сравнению с аналогичной стеклообразной матрицей фенилона.

Сравнение уравнений (3) и (5) показывает, что даже в случае $\varphi_{р.м.}=0$ (для аморфных полимеров $K=0$ и $\varphi_{р.м.}=1-\varphi_{кл}$) или $\varphi_{кл}=1,0$ теплоемкость C_p имеет конечную ненулевую величину ($C_p=0,70$ кДж/(кг·К)) в отличие от аморфно-кристаллических полиэтиленов. Это различие обусловлено разными механизмами формирования областей локального порядка: в аморфных стеклообразных полимерах указанные области формируются термофлуктуационным механизмом, а в аморфно-кристаллических – механизмом натяжения аморфных цепей в процессе кристаллизации. Последний механизм является более жестким и более эффективно подавляет молекулярную подвижность в областях локального порядка [3]. Более точной характеристикой молекулярной подвижности по сравнению с параметром $\varphi_{р.м.}$ является фрактальная размерность D_u участка полимерной цепи между точками ее фиксации (узлами химической сшивки, физическими макромолекулярными зацеплениями, нанокластерами и т.п.) [3]. Оценить величину D_u можно из следующего уравнения [3]:

$$\frac{2}{\varphi_{кл}} = C_{\infty}^{D_u}, \quad (6)$$

где C_{∞} – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [6] и определяется согласно уравнению [3]:

$$C_{\infty} = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}, \quad (7)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$), d_f – фрактальная размерность структуры полимерного материала, определяемая следующим образом [4]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu), \quad (8)$$

где ν – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [7]:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)}, \quad (9)$$

где σ_T – предел текучести, E – модуль упругости.

На рис. 3 приведена зависимость $C_p(D_u)$,

которая оказалась линейной и может быть аналитически описана следующим эмпирическим уравнением:

$$C_p = 1,0 + 1,5(D_u - 1), \text{ кДж/(кг·К)}. \quad (10)$$

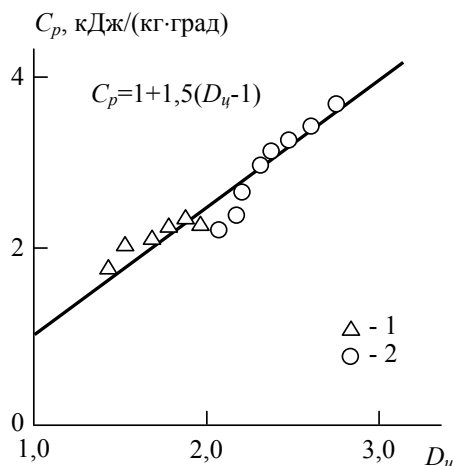


Рис. 3 - Зависимость удельной теплоемкости при постоянном давлении C_p от фрактальной размерности D_u участка полимерной цепи между точками ее фиксации для ПЭВП (1) и ПЭНП (2)

Из уравнения (10) следует, что минимальная величина C_p при $D_u=1,0$ является конечной и равной 1,0 кДж/(кг·К), т.е. $C_p \neq 0$, что согласуется с экспериментальными данными [1]. Как известно [3], максимальное значение D_u для любого реального фрактального объекта равно 2,95, что дает максимальное значение $C_p=3,93$ кДж/(кг·К) согласно уравнению (10). Исследование экспериментальных данных для 8 полиэтиленов показало [1], что в случае $T > T_{nl}$ для ПЭВП в интервале $T=408-473$ К $C_p=2,28-3,77$ кДж/(кг·К) и для ПЭНП в интервале $T=398-473$ К $C_p=2,14-3,60$ кДж/(кг·К), т.е. экспериментальные данные полностью согласуются с оценками согласно уравнению (10).

Выводы

Таким образом, структурный анализ удельной теплоемкости аморфно-кристаллических полимеров продемонстрировал, что эта теплофизическая характеристика является линейной функцией молекулярной подвижности, которая может быть охарактеризована либо относительной долей расстеклованной рыхлоупакованной матрицы аморфной фазы, либо фрактальной размерностью участка полимерной цепи между точками ее фиксации. Более высокая теплоемкость аморфно-кристаллических полимеров с расстеклованной аморфной фазой по сравнению с аморфными стеклообразными полимерами обусловлена более высокой молекулярной подвижностью в аморфной фазе первых.

Литература

1. Пивень, А.Н. Гречаная, Н.А. Чернобыльский, И.И. Теплофизические свойства полимерных материалов – Киев: Высшая школа, 1976. – 180 с.
2. Годовский, Ю.К. Теплофизика полимеров – М.: Химия, 1982. – 280 с.
3. Козлов, Г.В. Овчаренко, Е.Н. Микитаев, А.К. Структура аморфного состояния полимеров – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.
4. Микитаев, А.К. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложения – М.: Наука, 2009. – 278 с.
5. Башоров, М.Т. Козлов, Г.В. Микитаев, А.К. Наноструктуры и свойства аморфных стеклообразных полимеров – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – 269 с.
6. Будтов, В.П. Физическая химия растворов полимеров – СПб.: Химия, 1992. – 384 с.
7. Козлов, Г.В. Сандитов, Д.С. Анггармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров – Новосибирск: Наука, 1994. – 261 с.

© К. С. Дибирова – зав. лаб. каф. общей и экспериментальной физики Дагестанского госуд. пед. ун-та (ДГПУ); Г. В. Козлов – ст. науч. сотр. УНИИД Кабардино-Балкарского госуд. ун-та им. Х.М. Бербекова (КБГУ); Г. М. Магомедов – д-р физ.-мат. наук, проф., зав. каф. общей и экспериментальной физики ДГПУ; Г. Е. Заиков – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.