

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

на правах рукопису

ШМОРТУН Анатолій Васильович

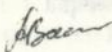
УДК 536.2+536.6:678.742

МОЛЕКУЛЯРНА БУДОВА І ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
ПОЛІ-І-ОЛЕФІНІВ ТА СТАТИСТИЧНИХ СОПОЛІМЕРІВ  
НА ЇХ ОСНОВІ

01.04.14 - Теплофізика і молекулярна фізика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата фізико-математичних наук



Київ - 1993



00810724 (M)

АВ 28.387

робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних  
сполук АН України.

Науковий керівник - доктор хімічних наук,  
професор В.П.ПРИВАЛКО

Офіційні опоненти - доктор фізико-математичних наук,  
професор Д.Ф.ЗАБАШТА,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор М.І.ШУТ

Провідна організація - Одеський державний університет  
ім. І.І.Мечнікова, м.Одеса

Захист відбудеться " 9 " листопада 1993 р. в \_\_\_\_\_ годин  
на засіданні спеціалізованої ради К 068.18.02 при Київському  
університеті ім.Тараса Шевченка за адресою: 252127, м.Київ-127,  
проспект акад. Глушкова, 6, Фізичний факультет.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Київського  
університету.

Автореферат розісланий " 8 " жовтня 1993 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради  
кандидат фізико-математичних наук,  
доцент

Верлан

Е.М.ВЕРЛАН

### ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. В фізичній літературі існують чіткі уявлення про вплив молекулярної будови гомополімерів на їх теплофізичні властивості при нормальному тиску. В той же час їх поведінка при підвищених тисках залишається менш зрозумілою. Особливо це стосується статистичних сополімерів (ССП), для яких вплив мікроструктури ланцюга на теплофізичні властивості залишається майже не вивченим.

Властивості сополімерів в твердому стані в значній мірі визначаються глибиною кристалізації. Є підстави вважати, що глибину кристалізації ССП можна регулювати в широких межах, змінюючи відносний вміст та природу сополімера, хоча цей аспект до сьогоденішнього часу залишається недостатньо вивченим.

В літературі також відсутні надійні експериментальні дані щодо термодинамічних властивостей і параметрів теплопереносу ССП в розплаві, які необхідні для оптимізації технологічних режимів переробки і формування виробів методами екструзії, лиття під тиском та ін.

Відзначені особливості визначають теоретичне і практичне значення вивчення теплофізичних характеристик ССП різноманітного складу в широкому інтервалі температур та тисків.

Дисертація являється частиною робіт, що виконувалися в ІХЗС АН України по темі "Дослідження фазового стану компонентів та структуроутворення в високонаповнених композиційних полімерних матеріалах" відповідно до постанови Президії АН України № 535 від 25.II.1983р., № держ. реєстрації ОІ.84.0059190.

Мета роботи полягала в експериментальному дослідженні і теоретичному аналізі впливу молекулярної будови полі-І-олефінів та ССП на їх основі на здатність до кристалізації, а також термодинамічні властивості і параметри теплопереносу в розплаві.

Наукова новизна. В ряду полі-І-олефінів глибина кристалізації різко знижується при числі метиленових ланок в боковому алкільному радикалі більше трьох як результат прояву власної теплової рухливості бокових радикалів в розплаві.

- Завдяки більшому значенню константи сополімеризації етилена у порівнянні з іншими сомономерами макромолекули всіх ССП в інтервалі мольного вмісту етилену  $F_1 > 0.8$  мають мікроблочну будову, для якої характерним є чергування досить довгих послідовностей етилену, що кристалізується, і неспроможних до кристалізації мономерних ланок іншої природи, причому глибина кристалізації та температура плавлення кристалічної фази при одному і тому ж мольному складі сомомера знижується із зростанням довжини алкільного радикалу в останньому.

- В області  $F_1 < 0.8$  теплова рухливість макромолекул в розплаві, мірилом якої служить число зовнішніх ступенів вільності в розрахунку на повторювану ланку ланцюга  $zс/n$  та квазігратковий параметр Грінайзена  $\gamma_B$ , узгоджується з стандартним правилом адитивності. В решті областей складів адитивність не справджується, причому значення параметрів  $zс/n$  та  $\gamma_B$  залежать не від молекулярної будови сомомера, а лише від його мольної вмісту.

Практичне значення роботи. В інтервалі температур та тисків, близьких до реальних умов переробки, визначені значення питомого об'єму та параметрів теплопереносу в розплаві полі-І-олефінів і статистичних сополімерів на їх основі.

Експериментальні дані про властивості дослідження етилен-І-олефінових сополімерів дозволили визначити оптимальний склад матеріалу на основі етилену та бутену-І, розробленого в Охтинському НВО "Пластполімер" (м. Санкт-Петербург), для використання в кроконсервуванні біологічних матеріалів.

Результати досліджень дисертаційної роботи передані в автоматизований банк даних "Теплофізика полімерів" для подальшого використання в загальному фонді даних ІХВС АН України в розділі "Полімерні матеріали".

Автор захищає наступні положення:

1. Вплив довжини сокового алкільного радикалу на теплову рухливість повторюваної ланки ланцюга полі-І-олефінів в розплаві.
2. Порушення статистичного характеру розподілу мономерних ланок в ланцюгу етилену і І-олефінів в області переважного вмісту етилену  $F_1 > 0.8$ .
3. В області  $F_1 > 0.8$  при одному і тому ж складі етилен-І-олефінових сополімерів глибина кристалізації та температура плавлення кристалічної фази знижуються при ускладненні

молекулярної будови другого сомономеру.

4. Теплова рухливість макромолекул в розплаві етилен-І-олефінових статистичних сополімерів при  $F_1 > 0.8$  залежить тільки від складу другого сомономеру в ланцюгові і не залежить від його хімічної природи.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на Республіканській науково-технічній конференції "Економія матеріальних ресурсів та підвищення якості виробів і конструкцій на основі застосування нових полімерних матеріалів" (Київ, 1985), на Всесоюзній нараді "Застосування високих тисків для отримання нових матеріалів та створення інтенсивних процесів хімічних технологій" (Москва, 1986), на VI Республіканській конференції з високомолекулярних сполук (Київ, 1988), на 3-й Всесоюзній науково-технічній конференції "Вдосконалення експериментальних методів дослідження фізичних процесів" (Миколаїв, 1989) та на наукових конференціях Чернігівського держпедінституту ім. Т.Г.Шевченка 1985-1992 рр.

Структура та об'єм дисертації. Робота складається із вступу, трьох глав, висновків, списку цитованої літератури із 120 найменувань та додатку. Дисертація виконана на 150 сторінках машинописного тексту і складає 19 ілюстрацій та 59 таблиць.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі приводиться обґрунтування актуальності роботи, формулюється мета дослідження, його наукова новизна та практичне значення.

В першій главі розглянуто рівняння стану низькомолекулярних та полімерних рідин, що базуються на теорії вільного об'єму, а також модельні уявлення про механізм теплопровідності рідин. Аналізуються залежності температур переходів (плавлення, склування) від молекулярного складу  $F$  компонентів в сополімері та характеру розподілу одноіменних і різноіменних послідовностей вздовж ланцюга сополімера.

В висновках сформульовані основні задачі дисертаційної роботи.

В другій главі описані об'єкти дослідження, а також метод ІЧ-спектроскопічного визначення складу етиленових сополімерів та

теплофізичні методи дослідження полімерів, які використовувались в роботі.

У відповідності до поставленої задачі об'єктами дослідження в роботі вибрано ряд полі-1-олефінів, в якому ланцюг макромолекули змінюється від лінійного для поліетилену (ПЕ) до розгалуженого з боковими радикалами, які вміщують 6 атомів вуглецю в поліоктені-1 (ПО-1). В роботі досліджені три ряди статистичних сополімерів на основі етилену: етилен-пропіленовий (СЕП), етилен-бутеновий (СЕБ) і етилен-гексеновий (СЕГ), молярний вміст етилену ( $F_1$ ) в яких змінювався від 1 до 0. Описана технологічна схема отримання досліджених полімерів та їх молекулярні характеристики.

Питому теплоємність відпалених (повільно охолоджених з розплаву) та загартованих (отриманих миттєвим охолодженням розплаву в рідкому азоті) зразків вимірювали з відносною похибкою не більшою 3% в температурному інтервалі 140-480 К з допомогою диференційного калориметру на діатермічній оболонці при швидкості нагрівання 2 К/хвил.

Рівноважні значення питомого об'єму розплаву  $v$  в інтервалі температур 330-490 К та діапазоні тисків 27,7-100 МПа визначалися з допомогою термоп'езометру (максимальна похибка  $5 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/кг). Питомий об'єм при нормальному тиску  $v_0$  знаходили шляхом підбору з умови мінімальної варіації параметру  $v$  в рівнянні Тейта  $1-v/v_0 = 0,0894 \ln(1+p/v)$  у всьому діапазоні тисків.

Температуропровідність  $\alpha$  полімерів розраховували з похибкою біля 4% по нахилу прямої, що описує залежність функції  $\ln \tau$  від часу  $t$  (де  $\tau = (t - t_0) / (t_{\text{макс}} - t_0)$ );  $t_0$  - температура термостатування зразка;  $t$  - поточна температура;  $t_{\text{макс}}$  - максимальне значення для спадаючої ділянки шіку термоеластичного ефекту, який виникає при миттєвому (квазіадіабатичному) підвищенні тиску в камері стиснення на величину  $\Delta p = 9,7$  МПа.

Для всіх методів дослідження приведені оцінки похибок вимірювань та умови проведення експериментів.

В третій главі представлені експериментальні результати дослідження полі-1-олефінів і статистичних сополімерів на основі етилену.

В першому розділі аналізуються результати калориметричних

досліджень полі-І-олефінів. Показано, що значення ступеня кристалічності  $x = \Delta h_m / \Delta h_m^*$  (де  $\Delta h_m$  і  $\Delta h_m^*$  - ентальпія плавлення відповідно), зникає при переході від ПЕ до поліпропілену (ПП), збільшується при переході до полібутену-І (ПБ-І) і потім знову спадає практично до нуля для полігексену-І (ПГ-І) і ПО-І.

Температура склування  $T_g$  закономірно знижується при зростанні довжини бокового радикалу ланцюга при переході від ПП до ПО-І.

Співставлення експериментальних значень стрибка питомої теплоємності при склуванні (в розрахунку на повторюваний елемент ланцюга) з універсальною константою Вундерліха дозволяє зробити висновок про те, що на повторюваний елемент макромолекули ПО-І припадає не дві, як для інших членів ряду, а три зв'язки, що допускають внутрішнє обертання. Цей факт засвідчує про властивості досить довгих бокових алкільних радикалів макромолекул проявляти власну теплову рухливість.

Подібний висновок зроблений і на основі результатів аналізу стрибка теплоємності  $\Delta C_p$  при  $T_g$  в рамках адитивного співвідношення

$$\Delta C_p = \Delta C_h + \Delta C_{vib} + \Delta C_f \quad (I)$$

де  $\Delta C_h = 4RT_g \Delta \alpha (1 - 4, 17T_g \Delta \alpha)$  - "дірковий" вклад, обумовлений зміною рівноважного вмісту дірок;  $\Delta C_{vib} = 0,5T_g \Delta c_g$  - коливальний вклад, пов'язаний із зміною силової константи внутрімолекулярних теплових коливань ланцюга при переході через  $T_g$ ;  $\Delta C_f = R(\epsilon/RT_g)^2 f(1-f)$  - "конформаційний" вклад, що відображує розморожування поворотної ізомерії макромолекули при  $T_g$ ;  $\Delta \alpha$  - зміна температурного коефіцієнту об'ємного розширення полімера при переході через температуру склування;  $c_g$  - теплоємність скловидного зразка при  $T_g$ ;  $\epsilon$  - різниця енергій між поворотними ізомерами;  $f = n_f/n$  - частка гнучких зв'язків  $n_f$  в повторюваній ланці ланцюга, що складається із  $n$  зв'язків.

Розрахункові значення кількості гнучких зв'язків в повторюваній ланці  $n_f$  для ПП і ПБ-І є близькими за величиною (1,51 і 1,66 відповідно), однак помітно ростуть при переході до ПГ-І та ПО-І (1,88 і 2,78 відповідно). Отже, для останнього члена ряду перехід скло-розплав при  $T_g$  супроводжується розморожуванням поворотної ізомерії навколо одинарних зв'язків не тільки основного, а і бокового ланцюга.

Характеристики переходів досліджених трьох серій сополімерів

Таблиця I

Характеристики переходів досліджених сополімерів

Полімер	$F_1$	$T_m, K$	$\Delta H_m,$ кдж/кг	$T_g, K$	$\Delta C_p,$ кдж/(кгК)
Поліетилен	1,00	407	230	-	-
СЕН - 02	0,98	397	182	-	-
СЕН - 04	0,96	396	153	-	-
СЕН - 06	0,94	389	152	252	0,15
СЕН - 10	0,90	387	97	243	0,16
СЕН - 22	0,78	387	51	228	0,36
СЕН - 33	0,67	-	-	220	0,44
СЕН - 63	0,37	-	-	229	0,43
СЕН - 68	0,27	-	-	233	0,44
СЕН - 94	0,06	417,5	50	250	0,36
Поліпропілен	0,00	433	80	258	-
СЕБ - 012	0,988	393	160	-	-
СЕБ - 025	0,975	393	143	-	-
СЕБ - 06	0,94	393	125	245	0,2
СЕБ - 15	0,85	378	8	237	0,38
СЕБ - 27	0,73	-	-	224	0,47
СЕБ - 45	0,55	-	-	233	0,49
СЕБ - 58	0,42	-	-	229	0,47
СЕБ - 80	0,20	384	87	234	0,40
СЕБ - 89	0,11	385	88	236	0,38
Полібутен-1	0,00	393	90	240	0,40
СЕТ - 003	0,997	403	186	-	-
СЕТ - 015	0,985	396	142	-	-
СЕТ - 02	0,98	393	150	-	-
СЕТ - 03	0,97	393	127	248	0,13
СЕТ - 04	0,96	392	92	243	0,16
СЕТ - 055	0,945	391	98	236	0,20
СЕТ - 068	0,932	389	80	231	0,20
СЕТ - 079	0,921	391	62	238	0,30
СЕТ - 95	0,05	-	-	218	0,32
Полігексен-1	0,00	-	-	228	0,29

приведені в табл. I. Як видно із отриманих даних, для відпалених зразків всіх серій температура плавлення кристалічної фази  $T_m$  і глибина кристалізації, яка характеризується питомою теплотою плавлення  $\Delta H_m$ , закономірно знижується при зменшенні  $F_1$ , причому цей ефект проявляється сильніше в зразках серій СЕБ і СЕТ в порівнянні з СЕН. У відповідності до теорії<sup>3</sup>, залежність різницевого ступеня кристалічності статистичного сополімера від його

<sup>3</sup>Манделькєрн Л. Кристалізація полімерів. -М.-Л.: Хімія, 1966, -336с.

складу відображається формулою

$$\chi = (F_1/p) (1-p)^2 \zeta^* \left[ p(1-p)^{-2} e^{-\theta} (1-e^{-\theta})^{-2} + \zeta^* [(1-p)^{-1} - (1-e^{-\theta})^{-1}] \right] \quad (2)$$

де  $\zeta^* = -(\ln(DF_1/p) + 2\ln[(1-p)/(1-e^{-\theta})]) / (\theta + \ln p)$  - критичне число мономерних ланок в неперервній послідовності компонента I, при якому зберігається можливість його кристалізації;  $\theta = (\Delta H_m^0/R) (1/T - 1/T_m^0)$  - приведений ступінь переохолодження;  $p = \exp(-2\sigma_e/RT)$  - вклад міжфазної поверхневої енергії на межі розплаву-торцева поверхня кристала;  $\sigma_e$  - термодинамічний бар'єр кристалізації.

Теоретичні залежності  $\Delta H_m$  від  $F_1$ , побудовані в подвійних логарифмічних координатах, показані на рис.1. Задовільне узгодження між теорією і експериментом спостерігається лише в області  $F_1 > 0,70$  (при  $\ln D = -5$  і  $\zeta^* = 16-18$ ) та  $F_1 < 0,70$  (при  $\ln D = 1$  і  $\zeta^* = 10-13$ ). Зниження глибини кристалізації при переході до серії СЕБ і СЕГ може бути якісно враховано рівнянням (2) при  $\ln D = -15$  і  $\zeta^* = 30-33$ .

Таким чином, експериментально встановлену тенденцію зниження кристалічності сополімерів одного і того ж складу при переході від СЕП до СЕБ і СЕГ в рамках рівноважної теорії можна віднести лише на рахунок підвищення термодинамічного бар'єру кристалізації, однак потрібне для формального врахування цього фактора збільшення

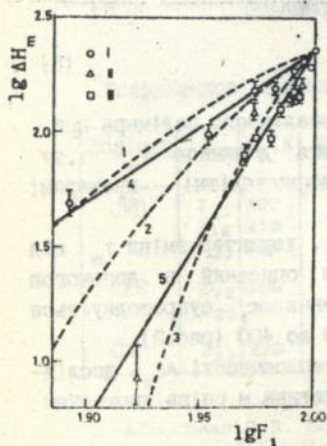


Рис.1. Залежність від складу теплоти плавлення кристалічної фази сополімерів ряду СЕП (I), СЕБ(II) і СЕГ (III). Криві 1-3 побудовані за рівнянням (2), прямі 4, 5 - за рівнянням (3) та даними, приведеними в тексті.

параметра  $\sigma_e$  на декілька десяткових порядків не має фізичного сенсу.

Спостережуваний в експерименті лінійний характер залежності  $\lg \Delta n_m$  від  $\lg F_1$  можна описати емпіричним рівнянням

$$\lg \Delta n_m (\text{КЛЖ/КГ}) = A + B \lg F_1 \quad (3)$$

при значеннях  $A = -10,8 \pm 2,2$  і  $B = 6,6 \pm 0,9$  для серії СЕП 1  $A = -30,4 \pm 3,4$  і  $B = 16,4 \pm 1,3$  для серій СЕБ і СЕГ (рис.1, криві 4,5). Варто зауважити, що значення емпіричного параметра  $B$ , якому приписують зміст критичного числа мономерних ланок неперервної послідовності компонента, що кристалізується, приблизно вдвічі менше розрахункових значень параметра  $\xi^2$  в рівнянні (2), причому вони також зростають при переході від СЕП до СЕГ.

Зменшення темпу падіння  $\tau_m$  при пониженні  $F_1$  для всіх серій сополімерів (табл.1) може бути описано в рамках рівноважної теорії лише ціною зміни в складом параметрів  $\rho$  або  $\Delta n_m^0$ . Якщо припустити, що знайдена невідповідність пояснюється залежністю  $\tau_m$  не тільки від  $F_1$ , а й від висоти кристаліта

$$\tau_m = \tau_m^0 (1 - 2 \sigma_e / \Delta n_m^0 l) \quad (4)$$

і що глибина кристалізації  $x$  співпадає з "лінійним" ступенем кристалічності  $x = 1 / (1 + n l_0)$ , то підставляючи  $l = x n l_0 / (1 - x)$  і  $x = 10^{-A} F_1^B$  із рівняння (3) в формулу (4) отримуємо

$$\tau_m = \tau_m^0 - \frac{C}{n} \left( \frac{1}{10^A} F_1^B - 1 \right) \quad (5)$$

де значення  $\tau_m^0$  і  $\Delta n_m^0$  відносяться до кристалічного полімера при  $l \rightarrow \infty$ ;  $n$  - число одинарних зв'язків ланцюга довжиною  $l_0 = 1,27 \cdot 10^{-10}$  м кожного, витіснених в міжкристалітні прощарки;  $C = 2 \sigma_e \tau_m^0 / \Delta n_m^0 l_0$ .

Як і в випадку залежності  $\Delta n_m$  від  $F_1$ , характер зміни  $\tau_m$  від вмісту етилена в сополімері може бути описаний з допомогою рівняння (5) тільки при умові, що зменшення  $F_1$  супроводжується закономірним зростанням параметра  $n$  від 50 до 400 (рис.2).

Експериментальні залежності стрибка теплоємності  $\Delta c_p$  досліджених серій сополімерів узгоджуються з адитивним співвідношенням

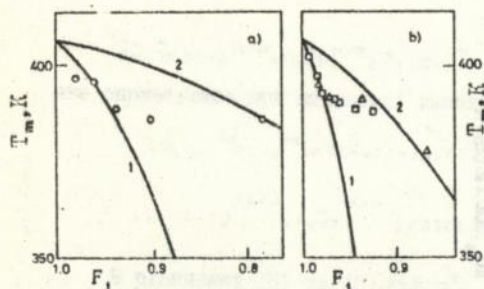


Рис.2 Залежність від складу температур плавлення кристалічної фази сополімерів ряду СЕП (а), СЕБ і СЕГ (б). Криві 1 і 2 побудовані відповідно до рівняння (5) за даними, приведеними в тексті.

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

лише в області  $F_1 < 0,8$  (на рис.3 показані дані для ряду СЕБ). Аналогічно і теоретична залежність температури склування від складу, розрахована за допомогою рівняння Каучмена\*

$$\ln T_g = \frac{(f_{11} \Delta C_p^{11} \ln T_g^{11} + 2f_{12} \Delta C_p^{12} \ln T_g^{12} + f_{22} \Delta C_p^{22} \ln T_g^{22})}{f_{11} \Delta C_p^{11} + 2f_{12} \Delta C_p^{12} + f_{22} \Delta C_p^{22}} \quad (7)$$

задовільно описує експериментальні дані лише в області  $F_1 < 0,8$  (рис.3). В розрахунках використовували "парціальні" значення даної властивості  $z_{ij}$  (де  $i, j = 1; 2$ ), що наведені в таблиці 2. На основі наведених даних зроблено висновок про якісну зміну структури аморфної фази сополімерів в області  $F_1 > 0,8$ .

Таблиця 2.

Розрахункові значення вкладів діад у властивості сополімерів

Полімер	Z	T <sub>g</sub> , K	ΔC <sub>p</sub> , Дж/ /моль K	v <sub>0</sub> · 10 <sup>3</sup> , м <sup>3</sup> /кг	β <sub>0</sub> · 10 <sup>4</sup> , МПа <sup>-1</sup>	α · 10 <sup>-8</sup> , м <sup>2</sup> /с	3C/N	γ <sub>g</sub>
СЕП	Z <sub>11</sub>	200	20,5	1,322	7,5	12,6	0,87	2,4
	Z <sub>12</sub>	215	21,5	1,250	12,4	7,0	1,8	7,2
	Z <sub>22</sub>	238	23,5	1,339	10,0	8,2	0,84	4,3
СЕБ	Z <sub>12</sub>	250	21,5	1,270	12,0	8,5	1,8	7,1
	Z <sub>22</sub>	236	22,4	1,281	12,1	7,8	0,84	4,1
СЕГ	Z <sub>22</sub>	228	20,3	1,319	12,5	8,5	2,02	6,2

\*Couchman P.R. Composition variation of glass-transition temperatures. 7. Copolymers // Macromolecules. 1982 - v. 15, № 3. - P. 770-773

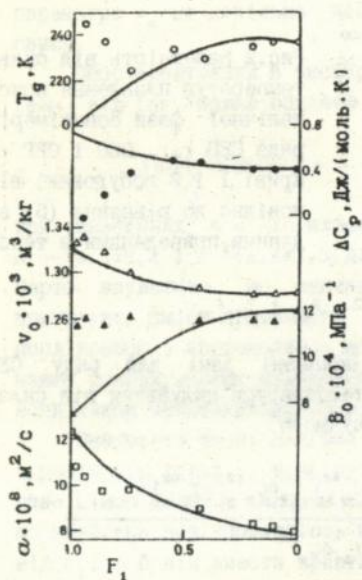


Рис.3 Залежність від складу сополімерів ряду С<sub>7</sub>В: температури склування  $T_g$ , стрибка теплоємності при температурі склування  $\Delta C_p$ , а також питомого об'єму  $v_0$ , коефіцієнта ізотермічного стиснення  $\beta_0$  та коефіцієнта температуропровідності  $\alpha$  розплаву при 463 К. Суцільні криві побудовані відповідно до рівняння (6).

У другій розділі обговорюються результати дослідження термодинамічних характеристик полі-1-олефінів та етиленових сополімерів в розплаві. В ряду гомополіолефінів коефіцієнти з'ємного термічного розширення  $\alpha$ , ізотермічного стиснення  $\beta_\alpha$  і величини "зайнятого" об'єму макромолекули  $\omega$  збільшуються із зростанням довжини бокового радикала ( $\omega$  знаходили шляхом лінійної екстраполяції залежності  $\beta/\alpha$  від  $v$  до  $\beta/\alpha=0$ ). При переході від ПЕ до ПО-1 частка вільного об'єму розплаву зменшується, оскільки значення питомого об'єму розплаву для всіх зразків близькі між собою. Звідси випливає, що основний вклад в термічне розширення і стисливість розплаву вносить не геометричний вільний об'єм  $v_f = v_0 - \omega$ , а термічне розширення та стисливість "зайнятого" об'єму макромолекули.

Експериментальні значення питомого об'єму  $v$  всіх досліджених зразків в вибраних діапазонах температур та тиску аналізували в рамках рівняння стану Сімки-Сомсінського\*

\* Simha R., Somcynsky T. On the statistical thermodynamics of spherical and chain molecule fluids // Macromolecules. - 1969. - vol. 2, № 4. - p. 342-350.

$$\tilde{v}/\tilde{T} = [1 - 2^{-1/2} \gamma (\tilde{v})^{-1/2}]^{-1} + (2\gamma/\tilde{T}) (\tilde{v})^{-2} [1,011 (\tilde{v})^{-2} - 1,2045], \quad (8)$$

яке справедливе при виконанні умови

$$\begin{aligned} (z\tilde{c}/\rho)^{-1} [1 + \gamma^{-1} \ln(1-\gamma)] = (\gamma/\tilde{c}\tilde{T}) (\tilde{v})^{-2} [2,403 - 3,033 (\tilde{v})^{-2}] + \\ + [2^{-1/2} \gamma (\tilde{v})^{-1/2} - 1/3][1 - 2^{-1/2} \gamma (\tilde{v})^{-1/2}]^{-1} \end{aligned} \quad (9)$$

В рівняннях (8) та (9)  $\tilde{P} = P/P^*$ ,  $\tilde{T} = T/T^*$  і  $\tilde{v} = v/v^*$ ,  $\text{дер}^* = \text{скт}^*/v^*$ ,  $T^* = qz\epsilon^*/\text{ск}$  та  $v^*$  - характеристичні параметри приведення по тиску, температурі та об'єму ( $qz$  - кількість зовнішніх (міжмолекулярних) контактів ланцюга,  $z$  - координаційне число квазігратки (як правило покладають  $z = 12$ ),  $\epsilon^*$  - енергетичний параметр потенціалу міжмолекулярної взаємодії;  $\gamma$  - частка зайнятих місць квазігратки;  $\rho$  - ступінь полімеризації).

В таблиці 3 наведені значення характеристичних параметрів приведення  $T^*$ ,  $v^*$  та  $P^*$ , а також кількості зовнішніх ступенів вільності  $z\tilde{c}/N = (P^* v^*/T^*) (z_m/R)$  в розрахунку на повторювану ланку масою  $m$  ланцюга макромолекули. Для перших трьох членів ряду (ПЕ, ПІ та ПБ-І) значення  $z\tilde{c}/N$ , яке може служити мірилом теплової рухливості макромолекул в розплаві, близькі за величиною, тобто для цих полімерів основним видом теплової рухливості макромолекул в розплаві є внутрішнє обертання навколо зв'язків головного ланцюга. В той же час стрімке зростання значення  $z\tilde{c}/N$  при переході до ПІ-І та ПБ-І свідчить про виникнення додаткового внеску в теплову рухливість повторюваної ланки ланцюга, пов'язаного з поворотною ізомерією бокових груп. Таким чином в ряді полі-І-олефінів власна теплова рухливість бокових груп починає давати внесок в сумарну теплову рухливість повторюваної ланки макромолекули при кількості метиленових ланок в боковій групі більше трьох.

Аналіз термодинамічних характеристик сополімерів в розплаві показує, що експериментальні значення  $v_0$ ,  $\rho_0$  задовільно узгоджуються з адитивним співвідношенням (6) лише в області  $F_1 < 0,5$  (рис.2). Значення параметра  $z\tilde{c}/N$  для рядів СЕГ та СЕБ (рис.4), гомополімери яких мають близькі значення  $z\tilde{c}/N$  (табл.3), задовільно узгоджується з співвідношенням (6) лише в області  $F_1 < 0,5$ , в той час як в області  $F_1 > 0,5$  виявляють помітні відхилення від адитивних значень. Варто зауважити, що в даній області змісту етилена аналогічним чином змінюється значення параметра  $z\tilde{c}/N$  і для сополімерів серії СЕГ незважаючи на більш ніж подвійну відмінність значень цього параметра

Термодинамічні і теплофізичні характеристики розплавів

Полімер	$P^*$ , МПа	$v^* \cdot 10^{-3}$ , м/кг	$T^* \cdot 10^{-4}$ , К	ЗС/Н ( $\pm 10\%$ )	$\gamma_a$
Поліетилен	850	1,22	1,20	0,87	2,4 $\pm 0,1$
СБП-02	650	1,22	1,14	0,82	3,3 $\pm 0,6$
СБП-04	555	1,23	1,21	0,69	4,3 $\pm 0,6$
СБП-10	535	1,24	1,22	0,63	4,1 $\pm 0,7$
СБП-22	635	1,19	1,12	0,77	3,8 $\pm 0,3$
СБП-43	965	1,11	1,92	1,50	5,0 $\pm 0,3$
СБП-63	750	1,15	1,04	1,16	5,6 $\pm 0,5$
СБП-68	780	1,13	0,95	1,24	5,6 $\pm 1,2$
Поліпропілен	550	1,25	1,27	0,84	4,2 $\pm 0,4$
СББ-012	605	1,22	1,17	0,69	4,4 $\pm 0,5$
СББ-025	590	1,22	1,17	0,68	5,1 $\pm 0,4$
СББ-06	550	1,21	1,19	0,69	5,1 $\pm 0,8$
СББ-15	575	1,15	1,09	0,72	4,3 $\pm 0,3$
СББ-27	840	1,11	1,05	1,26	4,1 $\pm 0,2$
СББ-58	795	1,11	1,18	1,31	5,3 $\pm 1,0$
СББ-80	480	1,19	1,25	0,98	5,2 $\pm 0,3$
СББ-89	495	1,18	1,24	0,89	4,4 $\pm 0,3$
Полібутен-1	435	1,20	1,27	0,84	4,1 $\pm 0,5$
СБТ-02	555	1,23	1,20	0,66	4,7 $\pm 0,4$
СБТ-04	550	1,24	1,21	0,64	4,3 $\pm 0,3$
СБТ-079	570	1,20	1,19	0,72	4,6 $\pm 0,1$
Полігексен-1	595	1,19	1,07	2,02	6,2 $\pm 0,4$
Поліоктен-1	725	1,15	1,00	3,42	

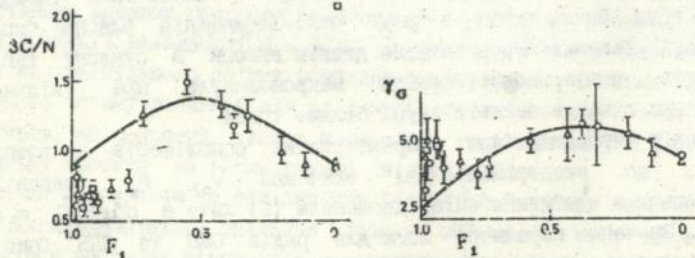


Рис. 4 Залежності від складу сополімерів параметрів ЗС/Н та  $\gamma_a$ . Суцільні криві побудовані згідно з рівнянням (6).

для відповідних гомополімерів (0,86 для ПЕ та 2,02 для ПІ-І). Це свідчить про те, що теплова р'хливість в розплаві макромолекул всіх досліджених сополімерів при  $F_1 > 0,5$  залежить лише від вмісту сомономера 2 в ланцюгу, а не від його хімічної природи.

В третьому розділі розглядаються питання теплопереносу в розплавах полі-І-олефінів та сополімерів на основі етилену.

Для всіх досліджених полімерів ізобаричні значення температуропровідності  $\alpha$  практично не залежать від температури, однак спостерігається тенденція до зростання ізотермічних значень  $\alpha$  симбатно прикладеному тиску.

В ізобарно-ізотермічних умовах температуропровідність стрімко спадає при переході від ПЕ до ПІ, після чого залишається практично незмінною для інших полі-І-олефінів. Аналогічно змінюється і коефіцієнт теплопровідності  $\lambda = c_p \alpha / \nu$  оскільки для всіх зразків гомополіолефінів теплоємність та питомий об'єм в розплаві приблизно однакові. Таким чином причина зниження коефіцієнту теплопровідності від  $\lambda = 0,25$  Вт/(м К) для ПЕ до приблизно постійного значення  $\lambda = 0,17 \pm 0,04$  Вт/(м К) для останніх полі-І-олефінів пов'язана з відповідним зниженням  $\alpha$ .

Для всіх серій сополімерів в ізобарно-ізотермічних умовах температуропровідність розплавів постійна в області вмісту етилену  $F_1 < 0,5$ , а далі лінійно зростає. Цей результат можна формально пояснити збільшенням ефективного розміру областей флуктуаційного ближнього порядку в розплаві, якісним мірилом якого може служити ефективна довжина вільного пробігу фононів  $\langle l \rangle \sim \alpha \beta^{1/2}$ , значення якої підвищується із зростанням  $\alpha$ .

Розрахована за експериментальними значеннями  $c_p$ ,  $\alpha$  та  $\nu$  теплопровідність  $\lambda$  не проявляє систематичної залежності від температури в ізобарних умовах, однак в ізотермічних умовах спостерігається закономірне підвищення  $\lambda$  з тиском на початковій стадії з наступним виходом на насичення. Баричну залежність теплопровідності розплаву аналізували в рамках рівняння Баркера

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

де  $\Delta\lambda = \lambda_p - \lambda$  - приріст теплопровідності розплаву при підвищенні тиску від нормального до  $P$ ;  $\beta_f = f(0, T) [1 - \exp(-PV_0/kT)]$  - коефіцієнт ізотермічної стисливісті вільного об'єму розплаву;  $f(0, T) = \exp(-1) \cdot \exp(-E_0/kT)$  - частка вільного об'єму при нормальному тиску і

температурі  $t$ ;  $v_0$  - об'єм, який припадає на одну комірку квазіґратки;  $\epsilon_0$  - енергія утворення дірки в розплаві. Значення параметра Грюнайзена  $\gamma_0$ , отримані шляхом обробки наявних даних у відповідності до рівняння (10), наведені в табл. 3.

Подібно до зс/н значення ефективного квазіґраткового параметра Грюнайзена  $\gamma_0$  для розплавів досліджених сополімерів задовільно описуються співвідношенням (6) в області  $F_1 < 0,3$ , хоча в області  $F_1 > 0,3$  спостерігаються уже не від'ємні, а додатні відхилення від адитивної кривої (рис.4). Імовірно, що кореляція між параметрами зс/н та  $\gamma_0$ , виявлена для ряду гнучколанцюгових гомополімерів, непридатна для сополімерів.

## В И С Н О В К И

1. Дані прецизійних вимірювань питомого об'єму розплавів в залежності від температури і тиску полі-І-олефінів та відповідних статистичних сополімерів кількісно описуються рівнянням стану Сімаха-Сомсінського.

2. Виходячи з аналізу числових значень параметрів рівняння стану та теплопереносу в ряду полі-І-олефінів власна теплова рухливість бокових груп починає давати внесок в сумарну теплову рухливість пелігорованої ланки макромолекули починаючи з III-I (тобто при кількості метиленових ланок в боковому ланцюгові більше трьох).

3. Відхилення термодинамічних характеристик ( $T_g$ ,  $\Delta C_p$ ,  $v_0$ ,  $\beta_0$ , зс/н,  $\gamma_0$ ) від значень, розрахованих у відповідності до адитивного співвідношення для всіх рядів сополімерів в діапазоні  $F_1 > 0,3$ , засвідчує про те, що в області переважного вмісту етилену макромолекули характеризуються мікроблочною будовою, для якої є характерним повторення достатньо довгих послідовностей етилену, розділених мономерними ланками іншої природи. В цій області вмісту властивості розплавів залежать не від хімічної природи сомономера, а лише від його відносного вмісту в сополімері.

4. В області  $F_1 > 0,3$  при одному і тому ж складі глибина кристалізації і температура плавлення кристалічної фази сополімера знижуються при ускладненні молекулярної будови сомономера.

5. В області  $F_1 < 0,3$  теплофізичні властивості сополімерів етилену підпорядковуються загальноприйнятим адитивним співвідношенням для статистичних сополімерів.

Основний зміст дисертації викладено в наступних роботах:

1. Шморгун А.В., Привалко В.П. Теплопроводность статистических сополимеров этилена и бутена-1 в расплаве при повышенных давлениях//Республиканская научно-техническая конференция "Экономия материальных ресурсов и улучшение качества изделий и конструкций на основе применения новых полимерных материалов": Тез. докл. Киев: 1985, вып. I - С. 61.
2. Привалко В.П., Северова Н.Н., Шморгун А.В. Теплопроводность сополимеров этилена и пропилена в расплаве при повышенных давлениях//Пром. теплотехника. 1986. - т. 8, № 4.- С. 39-41.
3. Привалко В.П., Шморгун А.В., Рафайлович Г.М. Термодинамические свойства сополимеров этилена и пропилена//В сб.: Действие высоких давлений на материалы.-Киев: Наукова думка, 1986.- С. 71-75.
4. Шморгун А.В., Привалко В.П. Термодинамические свойства и теплоперенос в расплавах поли-1-олефинов при повышенных давлениях// Всесоюзное совещание "Применение высоких давлений для получения новых материалов и создания интенсивных процессов химических технологий": Тез. докл. Москва: 1986, ч. 2, С. 85.
5. Привалко В.П., Северова Н.Н., Шморгун А.В. Теплофизические свойства поли-1-олефинов в расплаве//Пром. теплотехника.- 1986.-т.8, № 6.- С. 83-86.
6. Привалко В.П., Шморгун А.В. Тепловая подвижность макромолекул поли-1-олефинов в расплаве//Высокомолекуляр. соединения.- Сер. В, -1987 -т. 29, № 5. - С. 392-393.
7. Привалко В.П., Шморгун А.В., Рафайлович Г.М., Северова Н.Н. Термодинамические свойства и теплоперенос в расплавах статистических сополимеров этилена и бутена-1//Композиционные полимерные материалы.-1988.-вып. 36.- С. 9-12.
8. Шморгун А.В. Теплофизические свойства сополимеров этилена и бутена-1 при повышенных давлениях// У1 Республиканская конференция по высокомолекулярным соединениям: Тез. докл. Киев: 1983.- С. 146.
9. Шморгун А.В., Северова Н.Н., Рафайлович Г.М. Термодинамика статистических сополимеров этилена и 1-олефинов// III Всесоюзная научно-техническая конференция "Совершенствование экспериментальных методов исследования физических процессов": Тез. докл. Л.: Судостроение. 1989. - С. 96-98.

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

- Ю.Привалко В.П.,Шморгуи А.В. Термодинамические свойства статистических сополимеров этилена и I-олефинов в твердом состоянии и в расплаве//Высокомолекуляр. соединения.- Сер. А.-1991 - т. 33, № 8. - С. 1698-1707.
- II. Privalko V.P., Shmorgun A.V. Comprehensive thermal analysis of random copolymers of ethylene and 1-olefins//J. of Thermal Analysis.- 1992.-v. 38, N 5. - P. 1257 -1270.

Підписано до друку 07.10.1993р.Об.0,9.формат 60x84 I/16.  
Друк офсетний.Тир.100.Зам.327.Безплатно.  
ДДД УДПУ ім. Драгоманова, Київ, Пирогова, 9.



AB 28.387

**AB 28.387**

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.