

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹Кунижев Б.И., ²Торшхоева З.С.,* ¹Полонкеева М.М., ²Иналова З.И.¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова²Ингушский государственный университет

*torshhoeva.zina@yandex.ru

Взаимосвязь основных термодинамических параметров состояния полимеров определяется уравнением состояния. В работе рассматривается модифицированное уравнение Ван-дер-Ваальса. Приводятся значения параметров, входящих в это уравнение, для некоторых полимеров. Определена зависимость удельного объема полимера от температуры для аморфных (некристаллизующихся), кристаллических и аморфно-кристаллических полимеров.

Ключевые слова: уравнение состояния, полимеры, удельный объем, полиэтилен, полистирол.

EQUATIONS OF STATE OF POLYMERS

¹Kunizhev B.I., ²Torshkhoeva Z.S., ¹Polonkoeva M.M., ²Inalova Z.I.¹Kabardino-Balkarian State University²Ingush State University

The relationship between the main thermodynamic parameters of the state of polymers is determined by the equation of state. The paper considers a modified van der Waals equation. The values of the parameters included in this equation are given for some polymers. The dependence of the specific polymer volume on temperature for amorphous (non-crystallizing), crystalline, and amorphous-crystalline polymers has been determined.

Keywords: equation of state, polymers, specific volume, polyethylene, polystyrene.

Изучение поведения полимерных материалов в условиях динамической загрузки имеет большое значение для многих областей применения полимеров. Понимание реакции полимеров на ударно-волновые нагрузки важно в ситуациях, связанных со смягчением удара и взрыва, а также оптимизацией конструкций сооружений, имеющих дело с потенциальной опасностью динамического нагружения. В литературе имеется большой объем экспериментальных данных о распространении ударных волн в полимерных материалах [1–3]. Применение полимерных материалов в ситуациях, связанных со смягчением ударно-волновых нагрузок, требует углубленного и детального изучения поведения полимеров в широком диапазоне напряженных состояний. Многие особенности ударно-волнового нагружения полимерных материалов могут быть исследованы только с помощью математического моделирования [1–3]. Для быстропротекающих процессов математическое моделирование часто является единственным надежным источником получения достоверной информации. Для замыкания математических моделей актуальной остается проблема получения точных уравнений состояния.

Уравнение состояния

$$V_M = f(P, T). \quad (1)$$

Для полимера количественная зависимость между строением, характером межмолекулярного взаимодействия и основными параметрами состояния (P , V , T) определяется модифицированным уравнением Ван-дер-Ваальса [3, 4, 5]:

$$(P + p)(V - V_m) = \frac{nRT}{M}, \quad (2)$$

где V_m – собственный объем молекул; p – внутреннее давление; n – число внешних степеней свободы, приходящихся на один атом главной цепи полимера (эта величина близка к единице).

Значения параметров, входящих в это уравнение, для некоторых полимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения параметров уравнения Ван-дер-Ваальса

Полимер	Температурный интервал, К	p , МПа	V_M , $10^3 \text{ м}^3/\text{кг}$	n
Полиэтилен низкого давления	26–373	677	0,917	0,99
	413–463	348	0,976	1,37
	413–463	302	0,957	1,37
	413–523	677	1,110	0,99
		248	0,922	1,15
Полипропилен (изотактический)	463–513	248	0,922	1,15
Полистирол	393–453	342	0,807	0,96
	426–518	–	0,850	2,08
Поливинилхлорид	393–438	475	0,549	1,14
	393–453	414	0,608	1,18
Политетрафторэтилен	613–653	188	0,202	0,66
Политрифторхлорэтилен	473–533	342	0,309	0,89
Полиоксиметилен	448–488	270	0,630	0,54

Удельный объем полимера $V_{уд}$ зависит от строения полимера и от внешних условий: температуры и давления [6, 7].

Зависимость удельного объема полимера от температуры приведена на рис. 1.

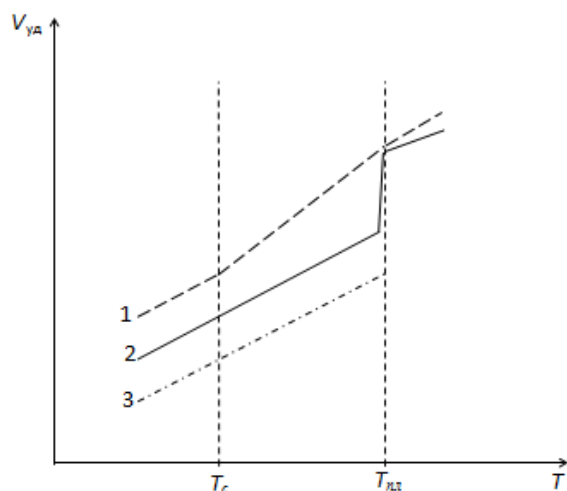


Рис. 1. Зависимость удельного объема полимера от температуры

- 1) аморфные полимер;
- 2) кристаллический полимер;
- 3) аморфно-кристаллической полимер.

Для аморфных (некристаллизующихся) полимеров она состоит из двух участков, имеющих различный наклон и ограниченных температурой стеклования. Значения молярного и удельного объемов связаны соотношением

$$V_{уд} = \frac{V_{уд}}{M} = \frac{1}{\rho}, \quad (3)$$

где M – молекулярная масса элементарного звена; ρ – плотность полимерного материала.

Значения температурных коэффициентов полимера, находящегося в стеклообразном (ниже T_c) и высокоэластическом (выше T_c) состояниях, можно оценить по следующим эмпирическим зависимостям [5]:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_c = \frac{K_c V_0}{M}, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial V_{уд}}{\partial T} \right)_g = \frac{K_g V_0}{M}, \quad (5)$$

где V_0 – собственный (ван-дер-ваальсовый) объем элементарного звена; K_c , K_g – эмпирические константы, равные $K_c \approx 4,15 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$; $K_g \approx 9,2 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$.

Для аморфно-кристаллических полимеров при температуре ниже температуры плавления температурный коэффициент близок к значениям $\left(\frac{\partial V_{уд}}{\partial T}\right)_c$. В области плавления удельный объем резко повышается и в состоянии расплава температурный коэффициент близок к значению $\left(\frac{\partial V_{уд}}{\partial T}\right)_z$. Приращение удельного объема при плавлении тем больше, чем выше упорядоченность исходного полимера (выше степень кристалличности). Значения удельных объемов полимеров могут быть оценены по следующим зависимостям [5, 8]:

$$V_{уд,а}(300K) \approx 1.47V_0/M, \quad (6)$$

$$V_{уд,кр}(300K) \approx 1.35V_0/M, \quad (7)$$

где $V_{уд,а}$ и $V_{уд,кр}$ – удельные объемы аморфного (некристаллизующегося) и аморфно – кристаллического полимеров.

Экспериментальное определение удельных объемов или плотности полимеров производится методами объемной dilatометрии, пикнометрии, гидростатического взвешивания, флотационным и другими с точностью до 10^{-3} – 10^{-4} см³/г. Методом dilatометрии изучают удельный объем или обратную ему величину – плотность полимера чаще всего при различных температурах и давлениях. По ним рассчитывают основные характеристики теплового расширения:

- 1) коэффициент термического расширения $\alpha: \alpha = -(1/V) (dV/dT)p$;
- 2) коэффициент сжимаемости $\beta: \beta = -(1/V) (dV/dP)T$;
- 3) коэффициент давления $\gamma: \gamma = (dV/dP)T = \alpha/\beta$.

Удельные объемы и плотности волокнообразующих полимеров и их зависимости от температура приведены в ряде монографий и справочников [9, 10].

Таблица 2

Плотности различных полимеров и однокомпонентных материалов на их основе

Полимер	Плотность, г/см ³
Полиэтилен	0,95–0,97
Полипропилен	0,91–0,92
Поливинилхлорид	1,38–1,4
Полистирол	1,05
Полиметилметакрилат	1,19–1,2
Поливиниловый спирт	1,27–1,3
Полиакрилонитрил	1,17–1,18
Политетрафторэтилен	2,29–2,295
Полиоксиметилен	1,42–1,44
Поликапроамид	1,13–1,15
Полигексаметиленадипамид	1,14–1,15
Полиэтилентерефталат	1,38–1,39
Гидратцеллюлоза	1,51–1,56
Триацетат целлюлоза	1,28–1,3
Вторичный ацетат целлюлозы	1,31–1,32
Полипарафенилтерефталамид	1,43–1,45
Полиметаафенилеленизофталамид	1,37–1,38
Полиимид (аримид ПМ)	1,41–1,42
Полиоксадиазол (оксалон, арселен)	1.43–1,44

Плотность полимеров связана со степенью кристалличности и плотностью аморфных и кристаллических областей структуры зависимостью

$$\frac{x_{кр}}{\rho_{кр}} + \frac{1-x_{кр}}{\rho_a} = \frac{1}{\rho}, \quad (8)$$

где $x_{кр}$ – степень кристалличности; $\rho_{кр}$, ρ_a , ρ – соответственно плотности кристаллических, аморфных областей структуры и образца. Эта зависимость является приближенной, поскольку при изменении степени кристалличности и ориентации изменяется плотность аморфных областей, поэтому зависимость (8) является приближенной.

Кроме приведенного уравнения состояния существуют и другие эмпирические зависимости. Например, вместо уравнения (2) можно использовать уравнение

$$\frac{\Delta V}{V(O,T)} = C \ln \left[1 + \frac{\rho}{B(T)} \right], \quad (9)$$

где $\Delta V = [V(O,T) - V(P, T)]$ – изменение объема при изотермическом нагружении образца от нормального давления до давления P ;

C – эмпирический параметр (для многих полимеров равный $\sim 0,089$);

$B(T)$ – коэффициент, связанный с внутренним давлением в полимере [5].

Температурная зависимость коэффициента $B(T)$ описывается уравнением:

$$B(T) = B_1 \exp(B_2 T). \quad (10)$$

Значения коэффициентов B_1 и B_2 для уравнений (9) и (10) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения коэффициентов B_1 и B_2 для температурной зависимости коэффициента $B(T)$

Полимер	Температурный интервал, К	B_1 , МПа	B_2 , $10^3/K$
Полиэтилен низкого давления	293–393	448	–
	293–388	476	–
	415–473	177	4,66
	423–476	174	4,56
Полипропилен (изотактический)	453–573	152	4,18
Поливинилхлорид	293–343	375	2,41
	355–370	352	5,65

Величины, характеризующие объемные свойства полимера, можно вычислить дифференцированием уравнения состояния:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{VM(P + \rho)} = \frac{R}{RT + V_m(P + \rho)}, \quad (11)$$

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{VM(P + \rho)^2} = \frac{RT}{(P + \rho)[RT + V_m(P + \rho)]}; \quad (12)$$

$$\delta = -\frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{PM(V - V_m)} = \frac{RT}{RT - \rho M(V - V_m)}. \quad (13)$$

Значение коэффициента изотермической сжимаемости χ может быть оценено по формуле:

$$\chi = \frac{V(O,T)A}{V(P,T)} [P + B(T)]. \quad (14)$$

Коэффициенты изотермической сжимаемости полимера в стеклообразном или кристаллическом состоянии имеют значения порядка $8\text{--}10 \text{ Па}^{-1}$, а в расплаве $3\text{--}5 \text{ Па}^{-1}$ [10, 11]. Чем выше степень кристалличности и плотность энергии межмолекулярного взаимодействия, тем меньше сжимаемость полимера. Изменение объема и сжимаемости линейных полимеров определяется в основном изменением межмолекулярных расстояний. Это видно из данных по анизотропии термического расширения, приведенных ниже, а также данных по корреляции значений сжимаемости (расчетных и экспериментальных) и плотности энергии межмолекулярного взаимодействия (табл. 4) [12].

Связь плотности энергии межмолекулярного взаимодействия
с коэффициентами сжимаемости полимеров

Полимер	Плотность энергии межмолекулярного взаимодействия, кДж/см ³	Коэффициент сжимаемости, 10 ⁻⁷ см ² /Н
Полиэтилен	0,3–0,39	18,5
Политетрафторэтилен	0,21–0,32	28,8
Поливинилиденхлорид	0,31–0,35	18,1
Политрифторхлорэтилен	0,21–0,32	27,0
Полиоксиметилен	0,36–0,54	15,9

Еще одним видом уравнения состояния является уравнение Грюнайзена:

$$K_V \frac{\Gamma_{\Gamma} C_V}{\lambda_V V_M}, \quad (15)$$

где $K_V = 1/\chi$ – модуль всестороннего сжатия; Γ_{Γ} – коэффициент Грюнайзена.

Для полимеров различного строения Γ_{Γ} может изменяться от 0,0024 до 11 и существенно зависит от температуры. Уравнение Грюнайзена плохо работает для аморфных полимеров и ограниченно применяется для аморфно-кристаллических. Одна из причин – непостоянство морфологических и энергетических характеристик структуры аморфных областей и их зависимость от температуры. Однако для качественной оценки взаимосвязи входящих в уравнение Грюнайзена величин его можно использовать.

Для кристаллов и кристаллических областей структуры полимеров уравнение Грюнайзена вполне применимо. Так его можно применить для кристаллов полиэтилена: Γ_{Γ} имеет значение 2–5, а в интервале температур 200–300 К он равен $\sim 2,5$.

Для линейных и слоистых полимеров значения параметров, входящих в уравнение Грюнайзена, зависят от соответствующих значений сжимаемости и коэффициента термического расширения в осевом и нормальном к оси или плоскости молекулы направлениях.

Заключение

Результаты настоящей работы показали, что для описания теплового расширения полимеров, обусловленное изменением температуры, используются различные формы уравнения состояния: модифицированное уравнение Ван-дер-Ваальса, эмпирическая зависимость изменения объема от нормального давления при изотермическом нагружении, уравнение Грюнайзена.

Библиография

1. Костин В.В., Кунижев Б.И., Красюк И.К., Темроков А.И. Исследование ударноволновых и деструкционных процессов при высокоскоростном ударе и лазерном воздействии на мишень из органического стекла // ТВТ. 1997. Т. 33, № 6. С. 962–967.
2. Kunizhev B.I., Kugotova A.M., Torshoeva Z.S., Shetov R.A. Features of the polymethyl metacrylate destruction process by various types of dynamic loading // Key Engineering Materials. 2021. V. 899. P. 473–478.
3. Мак-Келви Д.М. Переработка полимеров. М.: Химия, 1965. 442 с.
4. Горнер Р.В. Основы процессов переработки материалов. М., 2022. 89 с.
5. Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров. СПб., 2018. 47 с.
6. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 324 с.
7. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1985. 248 с.
8. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. 484 с.
9. Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1998. 623 с.
10. Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. 330 с.
11. Перепелкин К.Е. Теплофизические свойства волокнообразующих полимеров и волокон. М., 1987. 379 с.
12. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. 208 с.