

$(C_2H_4)_n$
полиэтилен

С-И

1969

Полиэтилен

3 E210. Термодинамические свойства идеально кристаллического полиэтилена. Atkinson C. M. L., Richardson M. J. Thermodynamic properties of ideally crystalline polyethylene. «Trans. Faraday Soc.», 1969, 65, № 7, 1764—1773 (англ.)

Приведены параллельные дилатометрические и калориметрич. измерения нескольких полиэтиленов с различной термич. предысторией в диапазоне от -35° до $t_{\text{ры}}$ плавления. Определение степени кристалличности по энтальпии и плотности хорошо согласуется вплоть до 60°C , когда возможно прямое сравнение с данными по n -парафинам. Следовательно, энтальпия поверхностей раздела кристаллитов мала и очевидно, что такое поло-

 $T_m; \Delta H_m$

ф, 1970. 38

жение сохраняется до т-ры плавления. График рассчитанной теплоты плавления абсолютно кристаллич. полиэтилена обнаруживает значительную кривизну при низких т-рах; в точке плавления она равна 307 Дж/г , почти на 5% выше ранее известного высшего значения. Температурная зависимость свободной энергии плавления показывает, что т-ра плавления вытянутых цепочек равна $141 \pm 1^\circ \text{C}$.

Резюме

Полиэтилен

Ср.

1969
2 E236. Плотность полиэтилена, закристаллизованного из расплава и из разбавленного раствора. Shatma R. K., Mandelkern L. The density of polyethylene crystallized in the bulk and from dilute solution. «Macromolecules», 1969, 2, № 3, 266—271 (англ.)

Методами градиентных колонн, гидростатич. взвешивания и пикнометрическим измеряли плотность d полиэтилена, закристаллизованного из расплава (d_m) и из разбавленных растворов (d_s) в толуоле и других растворителях и сравнивали полученные данные. Значения d_m колеблются от 0,9361 до 0,9933 в зависимости от типа полиэтилена и условий кристаллизации и способа измерения, $d_s \approx 0,97$ и также зависит от способа измерения. Предполагается, что более низкие, чем предсказывалось значения d_s , связаны с особенностями морфологии монокристаллов.

М. Ф. Бухина

Ф. 1970. 28

Robertson R. &

1969

Полиэтилен

Macromolecules, 2,
N 3, 250.

IS

Конфигурация полимерной
цепи при изменении
температуры



наблюдения

Ф. 1970. 22 238

(C₂H₄)_x

1870

6 E288. О теплоемкости кристаллического полиэтилена. Baur H. Über die Wärmekapazität des kristallinen Polyäthylens. I. Aussagen und Gültigkeitsgrenzen einigen Kontinuums-Näherungen. «Kolloid-Z. und Z. Polym.», 1970, 241, № 1—2, 1057—1070 (нем.; рез. англ.)

Измерена теплоемкость C_p полиэтилена (ПЭ) в широком интервале т-р. Для ПЭ высокой степени кристалличности в температурном интервале 15—90° К и вблизи 210° К величина C_p претерпевает существенные изменения. Отмечается, что при значениях т-ры $0^\circ \text{K} < T \leq 5^\circ \text{K}$ зависимость $C_p = f(T)$ отвечает эмпирич. соотношению $\lg C_p = a \lg T - b$, где $a = 3$ и $b = 4,6$. Эксперим. значения C_p в интервале т-р 90—210° К изменяются от 2,07 до 3,96, отвечая эмпирич. соотношению $\lg C_p = c \lg T - d$, где $c = 0,76$ и $d = 1,16$. Производится сравнительное рассмотрение теорий теплоемкости, предложенных Дебаем и Тарасовым. Отмечается, что определяемые экспериментально значения C_p и C_v отличаются от теоретических. Это

оп. 1871. 68

отличие связывается с существованием разного вида частотной зависимости теплоемкости для идеализированных и реальных кристаллич. структур. На основании рассмотрения случаев распространения продольных и поперечных волн в однородных средах сравниваются кривые дисперсии $\omega = f(k)$ и распределения плотности $\rho = f(\omega)$. Отмечается, что даже для подобных сред характер за-

висимостей $\omega = f(k)$ и $\rho = f(\omega)$ отличается, дополнительные эффекты вносятся неоднородностью реальной кристаллич. структуры линейного ПЭ. Ю. В. Зеленов

$(C-H)_n$

1971

Ср

12 E324. О теплоемкости кристаллического полиэтилена. Ч. II. Baur H. Über die Wärmekapazität des kristallinen Polyäthylens. II. Aussagen und Gültigkeitsgrenzen des Stockmayer-Hecht-Modelles. «Kolloid-Z. und Z. Polym.», 1971, 244, № 2, 293—303 (нем.; рез. англ.)

Обсуждается характер изменения теплоемкости полностью кристаллич. полиэтилена в широком интервале

ф. 1974. 128

т-р. Для полиэтилена высокой степени кристалличности в температурном интервале от 0° до 200°K температурная зависимость C_V претерпевает существенные изменения. Отмечается, что при значениях т-ры $0^\circ \text{K} < T \leq 10^\circ \text{K}$ справедлива зависимость $C_V \sim T^3$. В интервале т-р между 10° и 50°K справедливо соотношение $C_V = a_3 T^3 + a_n T^n$, где показатель n с повышением т-ры уменьшается от 3 до $3/2$. В температурном интервале $100\text{--}200^\circ \text{K}$ справедливо выражение $C_V = a_1 T + a_{1/2} T^{1/2}$, где $a_1 = 0,0068$; $a_{1/2} = 0,1533$. Эти температурные зависимости качественно объясняются моделью Штокмайера — Гехта, согласно которой поперечные фононы в полимерных кристаллах имеют эффективную массу. Ю. В. Зеленец

$(C_2H_4)_n$

1972

2 E288. Модуль сжатия и плотность полиэтилена
до 30 кбар. Heydemann P. L. M., Housck J. C.,
Bulk modulus and density of polyethylene to 30 kbar.
«J. Polym. Sci.», 1972, Part A2, 10, № 9, 1631—1637
(англ.)

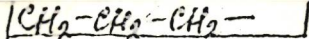
Измерены модуль сжатия и плотность полиэтилена
низкой плотности при давлениях до 30 кбар. Из этих
данных получен барич. коэф. т-ры стеклования и произ-
ведено сопоставление с теоретич. значениями, получен-
ными из уравнения состояния Пастина (РЖФиз, 1969,
4E197) для полиэтилена.

Резюме

(Модуль
сжатия)

РЖФиз-73-2

C₂H₄



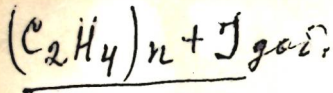
1972

2 E290. Рентгеновская дифракция от полимеров, находящихся под высоким давлением: сжимаемость линейного полиэтилена. Klemperer D., Karasz F. E. High pressure X-ray diffraction of polymers: compressibility of linear polyethylene. «Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.», 1972, 13, № 2, 976—980 (англ.)

Рентгенографическим методом исследовано влияние всестороннего давления P (величиной до 10 кбар) на кристаллич. решетку линейного полиэтилена. Параметры элементарной ячейки a и b уменьшаются с ростом P , а c — практически не меняется; построены графики изменения плотности решетки и ее сжимаемости в зависимости от P . Наблюдаемые изменения описаны эмпирич. ур-ниями 3-го порядка. Б. М. Гинзбург

(параметры
ячейки)

Рис. 73-2



1972

2 E363. Электропроводность полиэтилена с добав-
ками йода. Lewis T. J., Taylor D. M. Electrical
conduction in iodine-doped polyethylene. «J. Phys. D:
Appl. Phys.», 1972, 5, № 9, 1664—1670 (англ.)

(Электропр.)

Электропроводность пленок полиэтилена (ПЭ) при
добавлении I_2 сильно растет. Чтобы выяснить механизм
этого явления проведено исследование временной зави-

(см. на эфир.)

См. фр. - 73-2

ТЬ)
иш

симости проводимости пленок ПЭ с добавлением J_2 в электролитич. контакты (К). Характер зависимости тока от времени разный при инжекции J_2 в катод или анод. Построенная теория, учитывающая диффузию J_2 , полностью объясняет эксперименты и позволяет определить коэф. диффузии и плотность носителей, которые равны, соответственно, 10^{-8} — 10^{-9} см²/сек и 10^{12} — 10^{14} см⁻³. Однако остается неясной зависимость плотности тока от толщины образца, которая не следует из теории. Сравнение теории и эксперимента показывает, что ток в ПЭ с J_2 может быть объяснен диффузией нейтрального J_2 в ПЭ с последующим донорно-акцепторным взаимодействием, создающим дырки в ПЭ. Диффузия J_2 идет в основном в аморфные области ПЭ и улучшает электр. контакт между кристаллитами за счет связи через J_2^- . Электропроводность образуется за счет рекомбинации электронов и дырок на одном конце молекулы ПЭ и образования их на другом конце за счет донорно-акцепторного взаимодействия с J_2 . Отмечается, что подобные процессы существенны в диэлектрич. полимерах, в которых проводимость определяется межмолекулярными барьерами.

О. П.

C_2H_4 (полиэтил.)
C—H

1972.

- 1) 3 E280. Термодинамические свойства полиэтилена и эйкозана Ч. I. P—V—T соотношения и внутреннее давление. Tsujita Yoshiharu, Nose Takuhei, Hata Toshio. Thermodynamic properties of polyethylene and eicosane. I. P—V—T relations and internal pressure. «Polym. J.», 1972, 3, № 5, 581—586 (англ.)

Т.г.сб

С помощью дилатометра с дополнительным приспособлением, позволяющим проводить испытания при различном давлении P , исследовали термодинамич. свойства линейного рефракционированного полиэтилена (ПЭ) с молекулярным весом 34 000, закристаллизованного предварительно в течение месяца при t -ре $T=130^\circ C$, а также n -парафина — эйкозана (Э). Кристалличность образ-

Ф. 1973 №3

цов ПЭ $\eta=78,2\%$, а чистота образцов Э достигала 99,9%. Зависимость $P-V-T$, а также коэф. термич. расширения α , сжимаемость β и внутреннее давление P_i измерялось при $20^\circ\text{C} < T < 230^\circ\text{C}$ для ПЭ и $-30^\circ\text{C} < T < 120^\circ\text{C}$ для Э. В области плавления α , β , P_i изменяются как при λ -переходе, который шире для ПЭ, чем для Э. В области $T < t_{\text{ры пл.}}$ наблюдается более резкая зависимость α от T , чем β , поэтому P_i начинает расти уже при $T=50^\circ\text{C}$ для ПЭ. P_i у Э в твердом состоянии $< P_i$ для ПЭ. F_i образцов, находящихся в жидком состоянии, пропорционально V^{-6} для ПЭ и $V^{-2,45}$ для Э. Приводится блок-схема прибора. Н. Л. С.

(C₂H₄)

(C-H)_n

3 E281. Термодинамические свойства полиэтилена и эйкозана. Ч. II. Конформационная энтропия плавления. Tsujita Yoshiharu, Nose Takuhei, Hata Toshio. Thermodynamic properties of polyethylene and eicosane. II. Conformational entropy of melting. «Polym. J.», 1972, 3, № 5, 587—590 (англ.)

1972

7-9.св.в.

С помощью dilatометра, описанного в ч. I (см. реф. 3E280), исследовано изменение энтропии $\Delta S_m = (\Delta S_{dis} + \Delta S_c) + \Delta S_v$ плавления нефракционированного линейного полиэтилена ПЭ с мол. весом 34 000 и эйкозана Э. Здесь ΔS_{dis} — изменение S при переходе молекулярных агрегатов от упорядоченного к разупорядоченному состоянию, ΔS_c — изменение конформационной S , ΔS_v — изменение S при изменении объема V . Из эксперим. зависимости $P-V-T$ и ур-ний Клайперона—Клаузиуса и Максвелла определено ΔS_m . Значение ΔS_{dis} , найденное для простых сферич. молекул Ag и CCl₄, предполагается одинаковым для всех в-в, включая полимеры. Отсюда, с учетом размера мольных единиц для ПЭ и Э рассчитаны значения ΔS_c , которые оказались близкими к теоретич. оценкам, известным в литературе. Н. Л. С.

Ф. 1973 № 3

41031.8478

Ch, Me1, Ph, TC

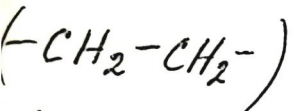
(Cp) 41245 02
политический1974
2635Chang S.S.

Heat capacities of polyethylene from 2 to 360 K. II. Two high density linear polyethylene samples and thermodynamic properties of crystalline linear polyethylene

"J. Res. Nat. Bur. Stand." 1974, A78, N 3, 387-400
(англ.) 228

192 196

216 0224 ДИК: ВИНТИ



полиэтилен

номер 3675

1974

Splitstone P. L.
Johnson W. H.

ΔH_f ; ΔH_{comb} .
 ΔH_{cryst} .

J. Res. Natl. Bur. Stand.
Phys and Chem. 1974, 78A
N 5, 611-616.

поли-
этилен

Ср

Ф 1976 п 2

2 E1619. Теплоемкость линейных полимеров. Wong K. C., Chen F. C., Choy C. L. Heat capacity of linear high polymers. «Polymer», 1975, 16, № 9, 649—653 (англ.)

Методом равновесной адиабатич. калориметрии изучалась теплоемкость сополимера полиэтилена с тетрафторэтиленом (I) состава 45%: 55% в интервале t -р от 80 до 340° К. Эксперим. результаты обсуждаются в свете работ Тарасова (ЖФХ, 1950, 24, 111). Показано, что эксперим. данные для сополимера хорошо описываются одномерной ф-цией Тарасова с $\theta = 360^\circ$ К (акустич. колебания) и суммой членов с оптич. колебаниями, взятыми из оптич. экспериментов для ПЭ и ПТФЭ. Показано также, что эксперим. значения теплоемкости сополимера I хорошо укладываются в принцип аддитивности, предложенный Вундерлихом (РЖФиз, 1970, 3E211). Теплоемкость I оказалась равной сумме теплоемкостей ПЭ и ПТФЭ, взятых с учетом весового состава сополимера. Принцип аддитивности оказался применим ко всем фторсодержащим полимерам метиленового ряда. Обсуждается соответствие модели Тарасова принципу аддитивности Вундерлиха в интервале t -р, где взаимодействием между цепями можно пренебречь.

И. В. С.

1975

Томизмиле

1976

Егоров Б. Н.

(К-30)

Книжко В. С.

(Ср)

V Евр. конференция тепло-
тех. сб. в. тв-вещств. Москва
18-21 мая, 1976г. Секция 1

Результаты исследования
тепловых кисти некоторых
электро-технических
материалов."

Полиэтилен
 $(C_2H_4)_n$

1981

теплотемк.

2 E351. Теплоемкость и другие термодинамические свойства линейных макромолекул. II. Полиэтилен. Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. II. Polyethylene. Gaur Umesh, Wunderlich Bernhard. «J. Phys. and Chem. Ref. Data», 1981, 10, № 1, 119—152 (англ.)

Анализируются эксперим. данные по теплоемкости C_p полиэтиленов (ПЭ) в интервале $0 \div 600$ К. Приводятся стандартные данные по C_p , энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для полностью кристаллического и аморфного ПЭ. C_p кристаллич. ПЭ плавная ф-ция T от 0 до 360 К; выше 360 К начинается ускоренный рост, такой, что при 410 К C_p аморфного и кристаллического ПЭ совпадают. C_p расплава линейно зависит от T . Двухфазная модель для линейной интерполяции C_p применяется как для линейного, так и для разветвленного ПЭ,

ф. 1982, 18, № 2.

но неприменима для ПЭ с очень большими значениями
мол. массы. Библ. 67. Ч. I см. реф. 2E350.

М. В. Белостоцкий

$\text{CaH}_4(24)$

1985
Labinov M.S., Sysoev V.M.
Chalyi A.V., Chmykhalo
P.A.,

ур-ие
состояние $\text{Pr}(\text{H})$, 23-8.
Prom. Teplotekhn. 1985,

Equation $\bullet$ state $\bullet$ liquid
C.A. 1985, 103, N18, 147533e ethylene.

C_2H_4

1985

Mollerup J.

PVT
cb-ba

J. Chem. Thermodyn.
1985, 17, N 5, 489-499.

(cal. CH_4 ; ~~$\frac{1}{2}$~~ $\frac{1}{2}$)