

Sposób pomiaru ciepła właściwego alifatycznego poliuretanu liniowego,
zwłaszcza 4,6-PU

Przedmiotem wynalazku jest sposób pomiaru ciepła właściwego alifatycznego poliuretanu liniowego, zwłaszcza 4,6-PU.

Alifatyczny poliuretan liniowy otrzymany w reakcji butano-1,4-diolu i heksametylenodiizocyjaninu należy do grupy polimerów, która powstaje w wyniku polimeryzacji addycyjnej organicznych izocyjanianów i polioli.

Po raz pierwszy reakcję izocyjanianu i polioliu przeprowadził w 1937 roku Otto Bayer, otrzymując polimer o interesujących właściwościach. Od tego momentu rozpoczął się komercyjny rozwój poliuretanów. W ostatnich latach na rynku poliuretanów obserwuje się ciągły i szybki wzrost. Światowy popyt na poliuretany stanowi około 7% zużycia wszystkich tworzyw sztucznych. W 2010 roku światowa produkcja tworzyw poliuretanowych wyniosła około 17 mln ton i ciągle rośnie.

Poliuretany powstają w wyniku polireakcji wielofunkcyjnych organicznych izocyjanianów z dwu lub więcej funkcyjnymi związkami zawierającymi grupy hydroksylowe połączone głównie z alifatycznymi atomami węgla. W przypadku dwufunkcyjnych reagentów tworzą się polimery liniowe, zaś zastosowanie związków o funkcyjności większej niż 2, bądź użycie nadmiaru izocyjanianu prowadzi do tworzenia się struktur rozgałęzionych lub usieciowanych.

Poliuretany w zależności od budowy - liniowe lub usieciowane, odznaczają się różnorodnymi właściwościami, dlatego też znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach życia codziennego i gospodarki. Poliuretany (PU) są jednymi z najbardziej znaczących polimerów przemysłowych, znajdują zastosowanie w przemyśle meblarskim, obuwniczym i tekstylnym, a także samochodowym

i wreszcie stosuje się je jako gąbki do kąpieli oraz różne materiały izolacyjne, takie jak kity uszczelniające oraz kleje, co opisano w publikacjach: *G. Howarth, Surf. Coat. Int., Part B Coat. Trans., 86, 111-118 (2003)*; *P. Król, Polimery, 54, 439-500 (2009)*; *J. Przybylski, Polimery, 53, 440-445 (2008)*; *P. Król, Progress in Materials Science, 52, 915-1015 (2007)*.

Ze względu na charakterystyczne cechy budowy łańcucha, poliuretany można podzielić na dwie grupy: o budowie niesegmentowej oraz o budowie segmentowej, jak pokazano w publikacji: *T. Chapman, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 27 1993-2005 (1989)*. Pierwsza grupa polimerów ma właściwości podobne do poliamidów, co daje im ograniczone zastosowanie, ponieważ poliamidy są tańsze i masowo produkowane. Jednak, na przykład niesegmentowe pochodne difenylometanu znalazły zastosowanie jako segmenty twarde do syntezy termoplastycznych elastomerów poliuretanowych z poliestrami, polieterami lub poliwęglanami jako segmentami giętkimi, co ujawniono w publikacjach: *M. Rogulska, W. Podkościelny, A. Kultys, S. Pikus, E. Poździk, Europ. Polym. J., 42, 1786-1797 (2006)*; *A. Kultys, W. Podkościelny, W. Majewski, J. Polym. Sci., A: Polym. Chem., 38, 1767-1773 (2000)*. Dzięki temu przyczyniły się do rozwoju segmentowych poliuretanów, które mają o wiele większe znaczenie w przemyśle poprzez swoje świetne właściwości łączące dużą wytrzymałość mechaniczną, twardość i moduł sprężystości wraz z dużym wydłużeniem przy zrywaniu.

Segmentowe poliuretany to grupa polimerów zawierających w łańcuchu głównym, obok silnie polarnych ugrupowań uretanowych (segmenty sztywne), grupy estrowe, eterowe, biuretowe i inne (segmenty giętkie). Ten typ poliuretanów otrzymuje się w reakcji stopniowego wzrostu łańcucha makrocząsteczek (kopoliaddycji), z trzech podstawowych komponentów: makrodiolu, diizocyjanianu i małowcząsteczkowego przedłużacza łańcuchów (małowcząsteczkowego diolu, diaminy lub mocznika).

Segment sztywny nadaje poliuretanom wytrzymałość zarówno mechaniczną, jak i termiczną, a także duży moduł sprężystości. Wytrzymałość mechaniczna segmentów sztywnych związana jest głównie z występowaniem wiązań wodorowych

oraz oddziaływań dipol-dipol. Segmenty giętkie odpowiadają za miękkość i elastyczność poliuretanów, duże wydłużenie przy zerwaniu oraz odporność w niskiej temperaturze. Segmenty sztywne, które są wysoce polarne nie mieszają się zwykle z mniej polarnymi segmentami giętkimi, a rozdzielają się tworząc układ mikro dwuskładnikowy. Dzięki regularnej budowie surowców, polimer jest bardziej wytrzymały oraz zwiększona jest jego krystaliczność.

Segmentowe, liniowe poliuretany to bezbarwne, bądź białozółte ciała stałe, rozpuszczalne w większości rozpuszczalników organicznych. Mają one częściowo krystaliczną strukturę i duży ciężar cząsteczkowy, jak pokazano w publikacji: *A. Kultys, S. Pikus, J. Polym. Sci., A: Polym. Chem. 39, 1733-1742 (2001)*; *A. Kultys, W. Podkościelny, S. Pikus, J. Polym. Sci., A: Polym. Chem. 37, 4140-4150 (1999)*.

Z punktu widzenia składu chemicznego, poliuretany -NH-(CO)-O- mogą być postrzegane jako hybryda poliamidów -NH-(CO)- i poliestrów -(CO)-O-, ponieważ grupa uretanowa obejmuje zarówno grupę amidową i grupę estrową. Mimo tego, ogólny schemat zachowania poliuretanów jest bliższy do poliamidów ze względu na ich zdolność do tworzenia wiązań wodorowych z wykorzystaniem "ugrupowania amidowego" grupy uretanowej. W rzeczywistości, liniowe poliuretany alifatyczne mogą być uznane za pochodne z poliamidów o tej samej liczbie atomów w głównym łańcuchu, w którym jedna grupa metylenowa została zastąpiona przez atom tlenu. Niemniej jednak reakcja poliuretanów na atak wody jest o wiele słabsza niż poliestrów, czy poliamidów. Taka wysoka odporność na hydrolizę jest oczywiście wadą w tych zastosowaniach, w których samozniszczenie materiału byłoby pożądane podczas lub po użyciu. Dotyczy to zwłaszcza ich potencjalnego zastosowania w dziedzinie biomedycyny, ze względu na bardzo dobrą biokompatybilność poliuretanów, jak pokazano w publikacji: *M. Jayabalan, P. Lizymol, V. Thomas, Polym. Int., 49, 88-92 (2000)*.

Poliuretany liniowe otrzymano po raz pierwszy w 1940 roku pod nazwą Perlon. Masa molowa poliuretanów linowych sięga 13000 - 15000 g/mol. Mają one zastosowanie jako folie, włókna oraz wyroby techniczne formowane metodą wtrysku. Poliuretany liniowe wykazują mały skurcz przetwórczy, dużą stabilność wymiarów, małą

chłonność wody, dobrą odporność chemiczną, dobrą odporność na ścieranie oraz dużą odporność podczas ekspozycji we wrzącej wodzie.

Większość poliuretanów liniowych to polimery semikrystaliczne wykazujące dużą krystaliczność oraz wysoką temperaturę topnienia, jak ujawniono w publikacji: *O. Bayer, Angew. Chem., 59, 257 (1947)*. Z kolei w publikacjach: *Y. Saito, S. Nansai, S. Kinoshita, Polym. J., 3, 113 (1972)*; *Y. Saito, K. Hara, S. Kinoshita, Polym. J., 14, 19 (1982)*, opisano strukturę krystaliczną alifatycznych poliuretanów liniowych jako bardzo podobną do poliamidów zawierających elementy o bardzo długim łańcuchu. We wszystkich opisanych przypadkach poliuretany przyjmują typową strukturę poliamidów. Łańcuchy występują w całkowicie rozsunętej konformacji i są upakowane w sieci krystalicznej w formie arkuszy związanych wiązaniami wodorowymi.

W publikacjach: *R. McKiernan, A. Heintz, S. Hsu, E. Atkins, J. Penelle, S. Gido, Macromolecules, 35, 6970-974 (2002)*; *R. McKiernan, P. Sikorski, E. Atkins, S. Gido, J. Penelle, Macromolecules, 35, 8433-8339 (2002)*; *R. McKiernan, S. Gido, J. Penelle, Polymer, 43, 3007 (2002)*, opisano wpływ wiązania wodorowego na krystalizację poliuretanów i zauważono, że takie same interakcje odgrywają decydującą rolę w procesie krystalizacji, jak w krystalizacji poliamidów alifatycznych.

W chwili obecnej jednym z głównych sposobów wytwarzania przemysłowego liniowych poliuretanów jest reakcja dioli zawierających m grup $-CH_2-$ z dwuizocyjanianami zawierającymi n grup $-CH_2-$ dająca poliuretany liniowe o symbolu m,n-PU.

Poliuretany liniowe z alifatycznych dwuizocyjanianów i dioli o niskim ciężarze cząsteczkowym o różnym charakterze chemicznym łatwiej krystalizują i mają dobre właściwości formowania włókien.

Poliuretany liniowe otrzymywane z butano-1,4-diolu i heksametylenodiizocyjanianu służą do wyrobu wysoko krystalicznych włókien, które nie chłoną wody, są sztywne i odporne chemicznie. Włókna te są stosowane do wyrobu szczotek i jako materiał izolacyjny. Włókna otrzymuje się poprzez wyciąganie w temperaturze

210°C, rozciąganie o 400% i stabilizację cieplną w wodzie.

Poliuretany na bazie 1,6-heksametylenodiizocyjanianu i dioli z alifatycznymi łańcuchami węglowodorowymi mają znacznie wyższą temperaturę topnienia i zeszklenia niż odpowiednie polimery z 1,6-heksametylenodiizocyjanianu i dioli o podobnej strukturze, ale zawierających mostki eterowe, które mogą zwiększać elastyczność łańcucha, co pokazano w publikacjach: *Yu. Lipatov, Yu. Kercha, L. Sergeeva, Structure and Properties of Polyurethanes (in Russian), Naukova Dumka (Kiev, 1970)*; *Yu. Godovskii, Yu. Lipatov, Vysokomol. Soe. A 10, 32 (1968)*; *C. Bunn, J. Polymer Sci. 15, 355 (1955)*.

Zwykle badania poliuretanów liniowych dotyczą syntezy tych polimerów, jak pokazano w publikacjach: *Y. Saito, S. Nansai, S. Kinoshita, Polym. J. 3, 113-120 (1972)*; *J. Blackwell, K. Gardner, Polymer, 20, 13-17 (1979)*; *Y. Saito, K. Hara, S. Kinoshita, Polym. J., 14, 19-31 (1982)*; *S. Neffgen, J. Kusan, T. Fey, H. Keul, H. Hocker, Macromol. Chem. Phys., 201, 2108 (2000)*. Bardzo niewiele prac dotyczy zachowania podczas krystalizacji i właściwości termicznych poliuretanów.

W związku z faktem, że poliuretany liniowe należą dzisiaj do najważniejszych produktów z dużą tonażową produkcją komercyjną ze względu na ich właściwości fizykochemiczne i wszechstronne zastosowanie, uniwersalne cechy operacyjne i bezpieczeństwo ekologiczne, możliwość stosowania do projektowania nowych materiałów o przewidywanych cechach, jak pokazano w publikacjach: *S. Dmitrenko, Yu. Zolotov, Russ. Chem. Rev., 71, 159 (2002)*; *L. Kosyanchuk, Yu. Lipatov, V. Babich, L. Perepelitsyna, Polym. Sci. Ser. A 45, 644 (2003)*; *S. Grishchuk, T. Alekseeva, Yu. Lipatov, Polym. Sci. Ser. A 45, 366 (2003)*; *B. Lebedev, T. Kulagina, N. Smirnova, A. Markin, A. Meijer, R. Versteegen, Macromol. Chem. Phys., 205, 230 (2004)*; *C. Fernandez, M. Bermudez, R. Versteegen, E. Meijer, A. Muller, S. Munoz-Guerra, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., 47, 1368 (2009)*; *C. Fernandez, M. Bermudez, S. Munoz-Guerra, S. Leon, R. Versteegen, E. Meijer, Macromolecules, 43, 4161-4171 (2010)*), badania właściwości termicznych poliuretanów liniowych są bardzo ważne. Jednakże, właściwości termodynamiczne PU syntetyzowanych poprzez interakcję diizocyjanianów z diolami (m, n-PU) zostały określone jedynie za

pomocą różnicowej analizy termicznej (DTA) i różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), co opisano w publikacjach: *Yu. Godovski, Yu. Lipatov, Vysokomol. Soedin., Ser. A, 10, 32 (1968)*; *W. MacKnight, M. Yang, T. Kajiyama, J. Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 9, 860 (1968)*; *W. MacKnight, T. Kajiyama, Polym. J., 1, 548-560 (1970)*.

Bardziej wnikliwe badania termodynamiczne, niezbędne do porównywania właściwości termodynamicznych alifatycznych poliuretanów i ustalenia najbardziej ogólnej prawidłowości ich zależności od składu, struktury i stanu fizycznego, jak również do badania ich kompozycji polimerowych o znaczących zastosowaniach były prowadzone dla n-PU, gdzie n - liczba grup metylenowych pomiędzy grupami uretanowymi, otrzymanych przez polimeryzację z otwarciem pierścienia cyklicznych uretanów i interakcje izocyjaniano-alkoholi, co pokazano w publikacji: *R. Versteegen, R. Sijbesma, E. Meijer, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 38, 2197-2199 (1999)*.

W publikacji: *S. Neffgen, J. Kusan, T. Fey, H. Keul, H. Hocker, Macromol. Chem. Phys., 201, 2108-2114 (2000)* opisano wstępnie zachowanie n-PU podczas topnienia. W publikacjach: *B. Lebedev, T. Kulagina, N. Smirnova, A. Markin, B. Meijer, R. Versteegen, Macromol. Chem. Phys., 205, 230-240 (2004)*; *B. Lebedev, V. Veridusova, H. Hocker, H. Keul, Macromol. Chem. Phys., 203, 1114 (2002)*; *V. Veridusova, B. Lebedev, Polym. Sci. Ser. A, 43, 193 (2001)*, opisano szereg prac poświęconych właściwościom termodynamicznym wybranych PU z tej rodziny polimerów. Rozległą uwagę poświęcono izotermicznej i nieizotermicznej krystalizacji n-PU, gdzie n = 5 - 12, którą badano za pomocą DSC i polaryzacyjnego mikroskopu optycznego. Właściwości te porównano z odpowiednimi poliamidami.

Z kolei w publikacji: *Yu. Lipatov, V. Privalko, Yu. Kercha, S. Krafchik, V. Kuzmina, Colloid and Polym. Sci., 254 (7) (1976)* opisano wyniki badań wpływu struktury glikolu (długości łańcucha i obecności grup eterowych w łańcuchu) na termodynamikę topnienia i przejścia szklistego, jak również na kinetykę krystalizacji poliuretanów uzyskiwanych z udziałem 1,6-heksametylenodiizocyjanianu i glikoli o ogólnym wzorze $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, gdzie: n = 2, 3, 4, 6.

W publikacjach: N. Smirnova, K. Kandejev, A. Markin, T. Bykova, T. Kulagina, A. Fainleib, *Thermochimica Acta*, 445,7-18 (2006); N. Smirnova, K. Kandejev, T. Bykova, T. Kulagina, A. Fainleib, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 55, 5 (2006), opisano badania poliuretanów liniowych za pomocą niskotemperaturowej adyabatycznej kalorymetrii. Zbadano zależności ciepła właściwego od temperatury semikrystalicznych PU liniowych na przykładzie 1,6-heksametylenodiizocyjanianu butano-1,4-diolu (4,6-PU) oraz heksano-1,6-diolu (6,6-PU) w zakresie temperatury 6-460 K. Obliczono standardowe funkcje termodynamiczne $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, i $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ w zakresie temperatury 0 - 460 K, a ponadto zmierzono energię spalania 4,6-PU i 6,6-PU, standardową entalpię spalania w $T = 298,15$ K i parametry termodynamiczne w zakresie 0 - 350 K; Dokonano również porównania parametrów termodynamicznych 4,6-PU z 6,6-PU niezbędnego do znalezienia zależności właściwości termodynamicznych 4,6-PU i 6,6-PU od składu i izomerii PU.

Jak wynika z powyższego opisu, właściwości termiczne poliuretanów liniowych są aktualnym przedmiotem badań, zwłaszcza ze względu na ich interesujące parametry użytkowe.

W literaturze nie został do tej pory podjęty problem powiązania i interpretacji właściwości termicznych alifatycznych poliuretanów liniowych, na przykład 4,6-PU z ich strukturą molekularną. Z drugiej strony znane są sposoby pomiaru równowagowego ciepła właściwego poliuretanów liniowych, w tym także dla wartości temperatury obszaru zeszklenia i topnienia polimeru, z wykorzystaniem matematyczno-fizycznego modelowania temperaturowego przebiegu ciepła właściwego, które obarczone są dużym błędem. W temperaturze powyżej temperatury topnienia na wartość ciepła właściwego semikrystalicznych poliuretanów liniowych wpływają ruchy cząstek o dużej amplitudzie, takie jak ruchy konformacyjne czy anharmoniczne, co znacznie komplikuje analizę, a w konsekwencji uniemożliwia ilościowy opis zachodzących przemian termicznych, pozwalając jedynie na analizę jakościową poliuretanów liniowych.

Sposób pomiaru ciepła właściwego alifatycznego poliuretanu liniowego,

zwłaszcza 4,6-PU, z wykorzystaniem matematyczno-fizycznego modelowania temperaturowego przebiegu ciepła właściwego, według wynalazku charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie wyznacza się z oscylacyjnych ruchów molekularnych tego polimeru oscylacyjną równowagową linię bazową, poniżej jego temperatury obszaru zeszklenia i topnienia, równoważną równowagowemu ciepłu właściwemu stanu stałego tego analizowanego polimeru, zaś w drugim etapie tę linię bazową aproksymuje się na wartości temperatury obszaru zeszklenia i topnienia tego polimeru dla pomiaru jego nierównowagowego ciepła właściwego w tym obszarze zeszklenia i topnienia.

Korzystnie wyznaczenie linii bazowej z oscylacyjnych ruchów molekularnych polimeru w zakresie temperatury dla stanu stałego tego polimeru prowadzi się przy wykorzystaniu schematu ATHAS (ang. Advanced Thermal Analysis System), a ponadto linię bazową wyznacza się na podstawie unikalnego zestawienia częstotliwości pochodzących od drgań poszczególnych grup atomów polimeru, zaś w zestawieniu częstotliwości wybiera się z widma podczerwieni IR i widma Ramana, dla częstotliwości i ich przedziałów charakterystycznych dla poszczególnych grup atomów pochodzących od analogicznych grup atomów w strukturze poliglicyny, polietylenu i polipropiolaktonu.

Dla 4,6-PU linię bazową polimeru z oscylacyjnych ruchów molekularnych polimeru wyznacza się na podstawie całkowitej liczby stopni swobody równej 120, liczby drgań grupowych równej 90 i liczby drgań szkieletowych równej 30.

Dalsze korzyści potwierdzające dokładność wyznaczenia linii bazowej są uzyskiwane, jeśli dla wyznaczenia linii bazowej dokonuje się pomiarów niskotemperaturowego ciepła właściwego polimeru do temperatury poniżej temperatury jego przejścia szklistego i ustala się wkłady grupowego ciepła właściwego pochodzącego od oscylacyjnych ruchów grup atomów oraz szkieletowego ciepła właściwego pochodzącego od oscylacyjnych ruchów szkieletu polimeru, w całkowitym cieple właściwym na podstawie analizy struktury molekularnej polimeru, a następnie modeluje się temperaturowe przebiegi zróżnicowanymi modelami, osobno dla grupowego ciepła właściwego i

szkieletowego ciepła właściwego, a zamodelowane temperaturowe przebiegi sumuje się dla utworzenia linii bazowej, a ponadto z pomiarów niskotemperaturowego ciepła właściwego wyznacza się linię bazową w zakresie stanu stałego polimeru, przy czym korzystnie dla 4,6-PU pomiar ten prowadzi się w zakresie temperatury od 2 do 302 K przy pomocy kalorymetrii Quantum Design PPMS (ang. Physical Property Measurement System).

W przypadku 4,6-PU kolejne korzyści uzyskuje się, jeżeli pomiary niskotemperaturowego ciepła właściwego polimeru prowadzi się pod stałym ciśnieniem, a następnie przelicza na ciepło właściwe przy stałej objętości wykorzystując równanie Nernsta-Lindemanna, przy czym w tym równaniu stosuje się stałą przeliczeniową $A_0 = 3,9 \cdot 10^{-3}$ oraz równowagową temperaturę topnienia $T_m^\circ = 548$ K, a ponadto modelowanie temperaturowego przebiegu grupowego ciepła właściwego przy stałej objętości prowadzi się według modelu Einsteina oraz modelu Debye'a, zaś modelowanie temperaturowego przebiegu oscylacyjnego ciepła właściwego przy stałej objętości prowadzi się według modelu Tarasova wyznaczając trzy charakterystyczne wartości temperatury Debye'a Θ_1 , Θ_2 i Θ_3 , przy czym w modelu Tarasova charakterystyczne wartości temperatury Debye'a Θ_1 , Θ_2 i Θ_3 wyznacza się poprzez minimalizację funkcji statystycznej błędu dopasowania danych pomiarowych do zamodelowanych, a w szczególności w modelu Tarasova charakterystyczne temperatury Debye'a Θ_1 , Θ_2 i Θ_3 wyznacza się w wysokości: $\Theta_1 = 487,785$ K, $\Theta_2 = 138,108$ K $\Theta_3 = 48,809$ K, a ponadto sumę grupowego ciepła właściwego i szkieletowego ciepła właściwego dla stałej objętości przelicza się na całkowite ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu wykorzystując równanie Nernsta-Lindemanna, a przy przeliczeniu na całkowite ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu w równaniu Nernsta-Lindemanna stosuje się stałą przeliczeniową $A_0 = 3,9 \cdot 10^{-3}$ oraz równowagową temperaturę topnienia $T_m^\circ = 548$ K.

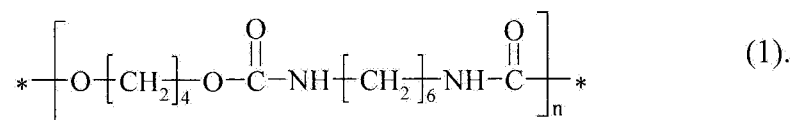
Wynalazek umożliwia wyznaczenie oscylacyjnej, równowagowej linii bazowej stanu stałego dowolnego alifatycznego poliuretanu liniowego, w szczególności 4,6-PU, na podstawie niskotemperaturowych wartości ciepła właściwego powiązanych z opisem molekularnym tego polimeru, przy czym

wynalazek ma na celu umożliwienie tak zwanego zaawansowanego opisu właściwości termicznych polimeru otrzymanych na podstawie pomiarów za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Pozwala to rozszerzyć istniejącą wiedzę w tej dziedzinie dla tak znanego i szeroko stosowanego polimeru. Wynalazek umożliwia ilościowy opis zachodzących przemian termicznych, podczas gdy do tej pory znana była tylko analiza jakościowa tego polimeru.

Oscylacyjna równowagowa linia bazowa alifatycznego poliuretanu liniowego jest równowagowym ciepłem właściwym stanu stałego, obliczonym na podstawie tylko oscylacyjnych ruchów molekularnych i charakteryzuje się unikalnym zestawieniem częstotliwości pochodzących od poszczególnych grup atomów polimeru oraz pozwala na rozszerzenie wartości obliczonego ciepła właściwego do wyższej temperatury, co umożliwia analizę eksperymentalnego ciepła właściwego alifatycznego poliuretanu liniowego w obszarze zeszklenia. Linia bazowa według wynalazku tego alifatycznego poliuretanu liniowego jest przeznaczona do ilościowego opisu własności termicznych polimeru w badaniach metodami różnicowej kalorymetrii skaningowej. Wynalazku dokonano na podstawie powiązania pomiaru niskotemperaturowego ciepła właściwego polimeru z jego strukturą molekularną. Obliczenia zostały oparte na założeniu, że w temperaturze poniżej temperatury przejścia szklistego, eksperymentalne ciepło właściwe stanu stałego polimerów oraz związków małowczątkowych wynika tylko z oscylacyjnych ruchów molekularnych. Związek, pomiędzy eksperymentalnym ciepłem właściwym, a ruchami występującymi poniżej temperatury przejścia szklistego ustalono wykorzystując schemat ATHAS.

Przedmiot wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładzie wykonania dotyczącym 4,6-PU, nie ograniczającym zakresu ochrony wynalazku.

Cząsteczka 4,6-PU jest pokazana na strukturalnym wzorze (1):



Pomiar ciepła właściwego w niskiej temperaturze od 2 do 302 K został przeprowadzony przy pomocy kalorymetrii Quantum Design PPMS w zerowym polu magnetycznym, przy stałym ciśnieniu. Pomiary wykonano z krokiem co 0,16 K. Badaną próbkę 4,6-PU sprasowano w miedzianych tyglach i umieszczono w kalorymetrze. Podczas pomiaru odjęto wkłady ciepła właściwego pochodzące od miedzi. Dokładność tego pomiaru wynosi około $\pm 1\%$.

Niskotemperaturowe ciepło właściwe zostało zmierzone w celu wyznaczenia linii bazowej równowagowej stanu stałego. Założono, że w temperaturze poniżej temperatury przejścia szklistego, eksperymentalne ciepło właściwe stanu stałego polimeru wynika tylko z oscylacyjnych ruchów molekularnych, co pozwala skorzystać ze schematu ATHAS.

Powiązanie ciepła właściwego stanu stałego z zakresem oscylacji poszczególnych grup atomów w cząsteczce 4,6-PU przeprowadza się wykorzystując równanie Nernsta-Lindemanna (2), dzięki któremu eksperymentalne, niskotemperaturowe ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem, $C_{p(\text{eksp})}$ zostaje zamienione na ciepło właściwe przy stałej objętości $C_{v(\text{eksp})}$:

$$C_{p(\text{eksp})} - C_{v(\text{eksp})} = 3RA_o \frac{C_{p(\text{eksp})}^2}{C_{v(\text{eksp})}} T/T_m^o \quad (2),$$

gdzie:

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ – stała gazowa,

$A_o = 3,9 \cdot 10^{-3}$ – stała przeliczeniowa,

T – temperatura,

T_m^o – równowagowa temperatura topnienia, 548 K.

Następnie, na podstawie stopni swobody cząsteczki 4,6-PU określa się wkłady pochodzące od szkieletu cząstki i grup atomów, obejmujące liczbę drgań szkieletowych N_{sk} i liczbę drgań pochodzących od grup atomów N_{gr} według równania (3):

$$3N = N_{gr} + N_{sk} \quad (3),$$

gdzie $3N$ oznacza całkowitą ilość stopni swobody w cząsteczce, a N oznacza liczbę

atomów w jednostce konstytucyjnej związku wielkocząsteczkowego. W tabeli 1 przedstawiono zbiorcze wyniki wyliczeń dla 4,6-PU.

Tabela 1. Zbiorcze wyniki wyliczeń dla 4,6-PU

Struktura grup budujących cząsteczkę 4,6-PU	Całkowita liczba drgań $3N$	Liczba drgań pochodzących od grup atomów N_{gr}	Liczba drgań szkieletowych N_{sk}
kol. 1	kol. 2	kol. 3	kol. 4
$-\text{CH}_2-$	$3 \cdot 30 = 90$	68	22
$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{N}-\text{H} \\ \end{array}$	$3 \cdot 8 = 24$	18	6
$-\text{C}-\text{O}-$	$3 \cdot 2 = 6$	4	2
SUMA	120	90	30

W celu ustalenia oscylacyjnego ciepła właściwego polimeru obliczono liczbę stopni swobody: $3N = 120$, gdzie $N = 40$ jest liczbą atomów jednostki konstytucyjnej 4,6-PU. Liczbę drgań grupowych $N_{gr} = 90$ uzyskuje się na podstawie wkładów poszczególnych grup atomów wynikających z widma podczerwieni IR i widma Ramana. Zestawienie częstotliwości, otrzymane na podstawie widma podczerwieni IR i widma Ramana, dla częstotliwości i ich przedziałów charakterystycznych dla poszczególnych grup atomów pochodzących od analogicznych grup atomów w strukturze polietylenu, polipropiolaktanu i poliglicyny, przedstawiono w kolumnie 3 tabeli 2. Natomiast liczba drgań szkieletowych N_{sk} pokazana w tabeli 1, kol. 4, stanowi różnicę całkowitej liczby stopni swobody $3N$ oraz liczby drgań grupowych N_{gr} , co pozwala ustalić, że $N_{sk} = 30$.

Tabela 2. Spektrum częstotliwości 4,6-PU

Rodzaj drgań oscylacyjnych	Częstotliwość/ K	Liczba drgań grupowych, N_{gr}
----------------------------	---------------------	----------------------------------

kol. 1	kol. 2	kol. 3
—CH ₂ —		
z polietylenu (PE)		
CH ₂ asymetryczne, walencyjne	4148,1	1·10
CH ₂ symetryczne, walencyjne	4097,7	1·10
CH ₂ zginające	2074,7	1·10
CH ₂ wachlarzowe	1698,3-1976,6	0,65·10
	1976,6	0,35·10
CH ₂ skręcające	1689,6-1874,3	0,48·10
	1874,3	0,52·10
CH ₂ rozciągające	1377,6-1637,5	0,34·8
	1377,6-1525,4	0,35·8
	1525,4	0,31·8
CH ₂ skręcające	1494,1	0,04·10
	1038-1494,1	0,59·10
	1079,1	0,37·10
-O-		
z polipropiolaktonu (PPL)		
C-O rozciągające	1800	1·2
O-C rozciągające	1632	0,11·2
	1385	0,22·2
	1385-1632	0,67·2
$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{N}-\text{H} \\ \end{array}$		
z poliglicyny (PG)		
NH walencyjne	4581-4764	1·2
Amidowe I	2346,7-2444,0	1·2
Amidowe II	2181,2-2233,0	1·2
Amidowe III	1771,2-1927,0	1·2
Amidowe IV	740-751	0,2·2
	616-740	0,59·2
	596-616	0,21·2
Amidowe V	837-888	0,62·2
	888	0,38·2
Amidowe VI	976-999	0,28·2
	930-976	0,37·2
	930	0,35·2
C _α N walencyjne + C _α C _δ walencyjne	1574-1613	0,73·2
	1551-1574	0,27·2
C _α N walencyjne + C _α NH zginające	1517	1·2

Na podstawie równania (3) przyjmuje się, że eksperymentalne niskotemperaturowe ciepło właściwe $C_{v(eksp)}$ w stałej objętości stanowi udział grupowego ciepła właściwego $C_{v(grup)}$ pochodzącego od oscylacyjnych drgań grup atomów oraz szkieletowego ciepła właściwego $C_{v(szkieletowe)}$ pochodzącego od drgań szkieletowych badanego polimeru, co ujęto w równaniu (4):

$$C_{v(eksp)} = C_{v(grup)} + C_{v(szkieletowe)} \quad (4).$$

Wartość grupowego ciepła właściwego $C_{v(grup)}$ otrzymuje się na podstawie analizy widm w podczerwieni (IR) oraz widm Ramana, pokazanych w tabeli 2, wykorzystując równanie (4). Spektrum częstotliwości jest tworzone przez pojedyncze częstotliwości, tak zwane częstotliwości Einsteina oraz przedziały częstotliwości, tak zwane box. Częstotliwości te mogą być opisane odpowiednio przez model Einsteina, dany równaniem (5):

$$\frac{C_{v(Einsteina)}}{NR} = \sum E \left(\frac{\Theta_{Ei}}{T} \right) = \sum \frac{\left(\frac{\Theta_{Ei}}{T} \right)^2 \exp\left(\frac{\Theta_{Ei}}{T} \right)}{\left[\exp\left(\frac{\Theta_{Ei}}{T} \right) - 1 \right]^2} \quad (5),$$

gdzie:

$C_{v(Einsteina)}$ – grupowe ciepło właściwe $C_{v(grup)}$ w stałej objętości w modelu Einsteina,

T – temperatura w skali bezwzględnej,

$\Theta_{Ei} = hv/k$ – częstotliwości Einsteina,

h – stała Plancka $6,62491 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$,

k – stała Boltzmana $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$,

v – częstotliwość,

R – stała gazowa $8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$,

N – liczba drgań,

oraz model Debye'a dany równaniem (6):

$$\frac{C_{v(box)}}{NR} = B \left(\frac{\Theta_U}{T}, \frac{\Theta_L}{T} \right) = \frac{\Theta_U}{\Theta_U - \Theta_L} \left[D_1 \left(\frac{\Theta_U}{T} \right) - \left(\frac{\Theta_L}{\Theta_U} \right) D_1 \left(\frac{\Theta_L}{T} \right) \right] \quad (6),$$

gdzie:

$C_{v(\text{box})}$ – przedziały ciepła właściwego $C_{v(\text{grup})}$ w stałej objętości w modelu Debye'a pochodzące od grup atomów,

D_1 – jednowymiarowa funkcja Debye'a,

Θ_U, Θ_L – granice przedziałów częstotliwości.

Takie podejście stanowi uproszczony opis dynamiki drgań rzeczywistych sieci krystalicznych. Zastosowane modele umożliwiają interpretację zależności ciepła właściwego ciał stałych od temperatury.

Ciepło właściwe pochodzące od oscylacji szkieletu cząsteczki otrzymuje się stosując model Tarasova, to jest ogólną postać funkcji Tarasova, daną równaniem (7):

$$\frac{C_{v(\text{sk})}}{NR} = T \left(\frac{\Theta_1}{T}, \frac{\Theta_2}{T}, \frac{\Theta_3}{T} \right) = D_1 \left(\frac{\Theta_1}{T} \right) - \left(\frac{\Theta_2}{\Theta_1} \right) \left[D_1 \left(\frac{\Theta_2}{T} \right) - D_2 \left(\frac{\Theta_2}{T} \right) - \left(\frac{\Theta_3^2}{\Theta_1 \Theta_2} \right) \left[D_2 \left(\frac{\Theta_3}{T} \right) - D_3 \left(\frac{\Theta_3}{T} \right) \right] \right] \quad (7),$$

gdzie:

$C_{v(\text{sk})}$ – szkieletowe ciepło właściwe $C_{v(\text{szkieletowe})}$ w stałej objętości zamodelowane funkcją Tarasova,

T – temperatura,

N – liczba drgań oscylacyjnych,

R – stała gazowa,

$\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$ – parametry określające maksymalne częstotliwości rozkładu dla szkieletu cząsteczki,

D_1, D_2, D_3 – jednowymiarowa, dwuwymiarowa i trójwymiarowa funkcja Debye'a.

Parametry $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$ wyznacza się przez najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych szkieletowego ciepła właściwego $C_{v(\text{szkieletowe})\text{eksp}}$ w równaniu 8 wykorzystując minimalizację funkcji statystycznej χ^2 .

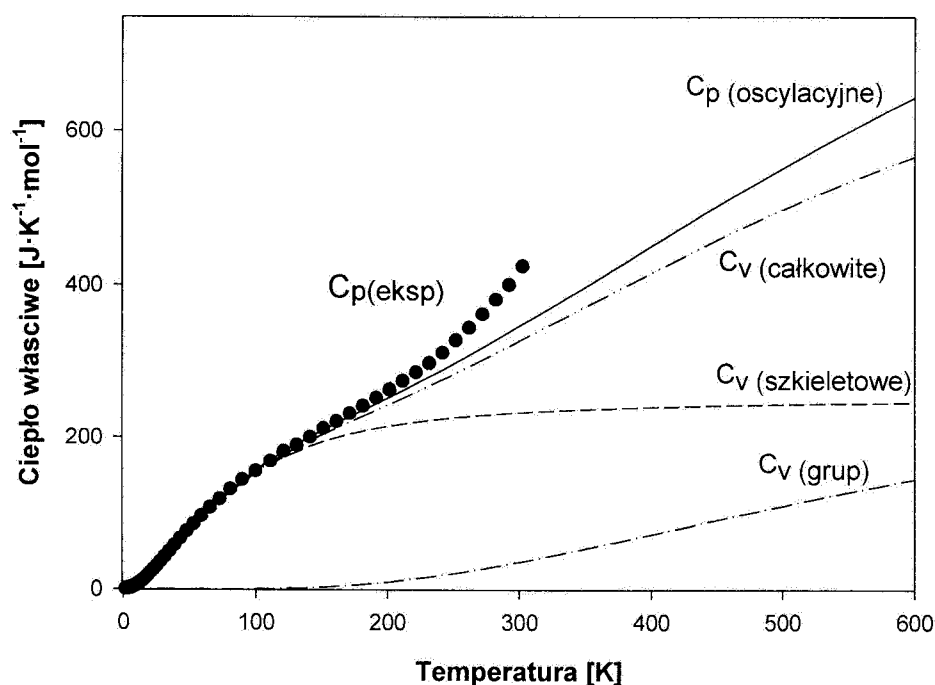
$$\chi^2 = \sum_i \left[\frac{C_{v(\text{szkieletowe})\text{eksp}} T_i - C_{v(\text{szkieletowe})\text{obl}}(T_i \Theta_3 \Theta_2 \Theta_1)}{\sigma_i} \right]^2 \quad (8).$$

Im wartość współczynnika χ^2 jest mniejsza tym dopasowanie jest lepsze. Dla tak prowadzonych obliczeń uzyskuje się wartości: że $\Theta_1 = 487,785$ K, $\Theta_2 = 138,108$ K, Θ_3

= 48,809 K, a $\chi^2 = 23,516$.

Obliczone całkowite ciepło właściwe $C_{v(\text{całkowite})}$ w stałej objętości wykorzystuje się do obliczania oscylacyjnego ciepła właściwego $C_{p(\text{oscylacyjne})}$ pod stałym ciśnieniem w całym zakresie analizowanych wartości temperatury, wykorzystując równanie Nernsta-Lindemanna (2). To oscylacyjne ciepło właściwe $C_{p(\text{oscylacyjne})}$ pod stałym ciśnieniem jest równowagowym ciepłem właściwym stanu stałego, którego przebieg temperaturowy w całym zakresie analizowanych wartości temperatury jest nazwany oscylacyjną równowagową linią bazową. Na wykresie 1 przedstawiono graficzne dopasowanie obliczonego, oscylacyjnego ciepła właściwego $C_{p(\text{oscylacyjne})}$ pod stałym ciśnieniem do wyników eksperymentalnych. Ponadto na wykresie 1 pokazano przebiegi temperaturowe całkowitego ciepła właściwego $C_{v(\text{całkowite})}$ w stałej objętości, grupowego ciepła właściwego $C_{v(\text{grup})}$ w stałej objętości pochodzącego od grup atomów oraz szkieletowego ciepła właściwego $C_{v(\text{szkieletowe})}$ w stałej objętości wynikającego z drgań szkieletowych cząsteczki 4,6-PU.

Wykres 1. Przebieg temperaturowy oscylacyjnego ciepła właściwego $C_{p(\text{oscylacyjne})}$ pod stałym ciśnieniem, stanowiącego oscylacyjną równowagową linię bazową 4,6-PU



Wynalazek znajduje zastosowanie do analizy ciepła właściwego 4,6-PUw zakresie wyższych wartości temperatury oraz pozwala na analizę właściwości termicznych w obszarze zeszklenia oraz topnienia tego polimeru, w tym również do ilościowego opisu jego właściwości termicznych w badaniach metodami różnicowej kalorymetrii skaningowej.

000001749
POLITECHNIKA RZESZOWSKA
im. Ignacego Łukasiewicza
35-959 Rzeszów, Al. Powstańców Warszawy 12
tel. 17 865-21-40, 17 865-16-89
NIP 813 02 66 999

RZECZNIK PATENTOWY


inż. Henryk Piśniński