ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) IX] 1967 № 3

УДК 678.743 : 678.01 : 53

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВИНИЛХЛОРИДА, ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИДА В ОБЛАСТИ 60—300° К

В. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. А. Бударина

В данной статье приводятся результаты исследования теплоемкости винилхлорида (ВХ), поливинилхлорида (ПВХ) и поливинилиденхлорида (ПВИХ) в области температуры от 60 до 300° К (теплоемкость винилиденхлорида уже была изучена в работе [1]).

Экспериментальная часть

В работе использовали адиабатический вакуумный калориметр, описанный в [2]. Тепловое значение калориметра в области температур от 60 до 300° К было определено по результатам серии измерений с бензойной кислотой, для которой существуют надежные данные [3, 4] о теплоемкости.

Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления, изготовленным из проволоки марки «Экстра». Термометр прокалиброван методом сравнения с двумя эталонными платиновыми термометрами сопротивления.

Сопротивление измерительного термометра при 0° С составляет 22,9865 *ом*, а температурный коэффициент его сопротивления равен 0,003882 $ом \cdot град^{-1}$. Ошибка измерения температуры была не более 0,001°.

Использованная методика измерений описана в работе [2]. Точность ее была проверена путем измерения теплоемкости хлористого калия (ч.д.а.). (В области 60—300° К были получены 50 значений теплоемкости). Отклонения экспериментальных точек от усредняющей кривой, как правило, не превышали 0,2—0,3%. Усредненные значения теплоемкости отличались от литературных данных [5] не более, чем на 0,5%.

Во всех опытах тепловое значение калориметра составляло около 50% суммарной теплоемкости системы (калориметра с исследуемым веществом). Для улучшения теплопроводности системы во всех опытах с полимерами калориметр, после внесения в него изучаемого вещества, заполняли сухим гелием под давлением до одной атмосферы. Теплоемкость гелия, заполнявшего калориметр (0,003 *кал*), включали в тепловое значение калориметра. Во всех расчетах принято 1 *кал* = 4,184 *дж*.

Чистота ВХ была проверена определением депрессии температуры плавления (найдено, Т. пл. 119,23 ± 0,01° К; для чистого ВХ должна быть Т. пл. 119,31 ± 01° К; найденной депрессии соответствует содержание в образце ВХ 0,30 мол.% примесей *). В калориметр было помещено около 20 *г* ВХ. В области 58—300° К получено 60 значений теплоемкости (рис. 1). Среднее отклонение экспериментальных точек от усредняющей кривой в интервале от 60 до 110° К (до твердого состояния) составляет 0,5%, а от 120 до 300° К (для жидкого состояния) — 1%.

Три определения теплоты плавления дали результаты: 1170, 1172 и 1178 *кал/моль*. Первые два значения были получены методом непрерывного ввода тепла [6], третье —

---

* Мольную долю примесей (N_2) вычисляли по формуле

$$N_2 = \Delta H_{пл} (T_{пл} - T_1) / RT_0^2, \quad (1)$$

T_0 и T_1 были определены по графику зависимости равновесной температуры системы в процессе плавления от отношения теплоты плавления ($\Delta H_{пл}$) к количеству теплоты, введенной в систему ($\Delta H_{введ}$). Величину $\Delta H_{пл}$ определяли по графику зависимости температуры системы от величины $\Delta H_{введ}$ в процессе нагревания [7, 8].

по графику зависимости температуры системы от количества введенной теплоты [7, 8]. Среднее значение теплоты плавления составляет 1175 ± 5 *кал/моль*.

Изучавшиеся образцы ПВХ и ПВИХ были получены суспензионной полимеризацией чистых мономеров при 50° С. После промывки и длительной сушки полимеров в вакууме при 70° С анализ показал содержание примесей не более 0,3%. Содержание хлора в ПВХ — 56,4%, в ПВИХ — 72,9% (теоретическое содержание хлора — 56,7% и 73,1% соответственно). Молекулярный вес ПВХ, определенный по вязкости

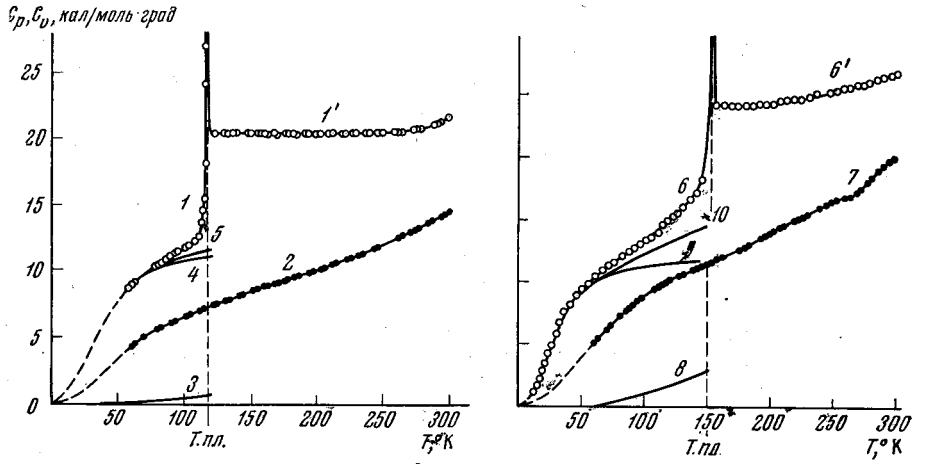

Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры:

1 — C_p (ВХ, тв.); *1'* — C_p (ВХ, ж.); *2* — C_p (ПВХ); *3*, *4* — $C_{v,\text{атом}}$ (ВХ) и $C_{v,\text{реш}}$ (ВХ) слагаемые, обусловленные атомными и решеточными колебаниями ВХ, соответственно; *5* — C_v (ВХ) суммарная изохорная теплоемкость; *6* — C_p (ВИХ, тв.); *6'* — C_p (ВИХ, ж.); *7* — C_p (ПВИХ); *8* и *9* — $C_{v,\text{атом}}$ (ВИХ) и $C_{v,\text{реш}}$ (ВИХ) слагаемые, обусловленные атомными и решеточными колебаниями ВИХ, соответственно; *10* — C_v (ВИХ) суммарная изохорная теплоемкость

его растворов, составлял 130 000. Рентгенографические исследования образцов показали, что степень кристалличности ПВХ около 20%, а ПВИХ — 40%.

Теплоемкость (C_p) обоих полимеров измеряли в области 58—300° К, и для каждого из них получено около 60 экспериментальных точек. На рис. 2 представлена температурная зависимость теплоемкости в расчете на повторяющуюся группу (*кал/моль·град*, где моль составляет 62,49 *г* для ПВХ и 96,94 *г* — для ПВИХ). Отклонение экспериментальных точек от усредняющих кривых — 0,5% (взяты навески: 22 *г* ПВХ и 13 *г* ПВИХ).

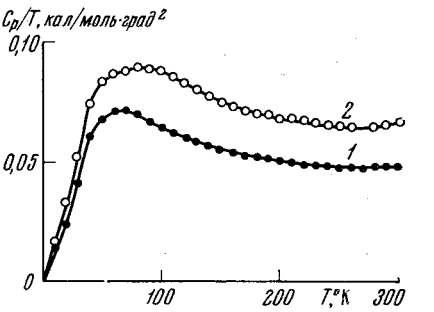

Рис. 2. Температурный коэффициент энтропии винилхлорида (*1*) и винилиденхлорида (*2*)

Обсуждение результатов

В области от 60 до 110° К теплоемкость ВХ (рис. 1) возрастает от 9,15 до 12,37 *кал/моль·град* со средним температурным коэффициентом 0,0646 *кал/моль·град*^{2}. В интервале от 110 до 118° К наблюдается быстрый рост теплоемкости до 18,60 *кал/моль·град*, и при 119,23° К наблюдается разрыв кривой $C_p = f(T)$, соответствующий плавлению ВХ. В области температур от 120 до 250° К теплоемкость ВХ имеет среднее значение 20,35 *кал/моль·град*, причем температурный коэффициент ее очень мал, что обычно характерно для жидкостей. В интервале 250÷300° К теплоемкость ВХ изменяется от 20,38 до 21,47 *кал/моль·град* с температурным коэффициентом 0,020 *кал/моль·град*^{2}. Сравнительно быстрый рост ее в этом интервале может быть объяснен тем, что здесь происходит резкое увеличение давления пара с ростом температуры ($T_{кип}$ (ВХ) 259,51° К/760 *мм*), поэтому к истинной теплоемкости добавляется количество теплоты, необходимое на испарение некоторого количе-

ства ВХ до установления равновесного давления пара в калориметре. Графически усредненные значения теплоемкости ВХ в изученном интервале температуры приведены в табл. 1.

Полученные значения температуры плавления 119,31 ± 0,01° К хорошо совпадают с данными работы [9], а теплоты плавления с данными, найденными другими методами [10]. Температура плавления ВХ (113,50° К), приведенная в работе [10], по-видимому, занижена.

Кривая $C_p = f(T)$ экстраполирована от нижнего предела измерения к 0° К по уравнению

$$C_p = 2D(150/T) + E_1(360/T) + E_2(520/T), \qquad (2)$$

где D — символ функции Дебая для теплоемкости; E_1 и E_2 — символы функций Эйнштейна; 150, 360, 520 — постоянные параметры.

Таблица 1

Термодинамические функции винилхлорида

T, °К	C_p, кал/моль·град	$S°$, кал/моль·град	$H°-H_0°$, кал/моль	$-(G°-G_0°)$, кал/моль	T, °К	C_p, кал/моль·град	$S°$, кал/моль·град	$H°-H_0°$, кал/моль	$-(G°-G_0°)$, кал/моль
Твердое состояние									
25	$3{,}16_4$	$1{,}313_4$	$25{,}5_9$	$10{,}4_5$	175	$20{,}3_3$	$31{,}6_2$	320_2	233_5
50	$7{,}97_1$	$5{,}06_2$	165,5	$87{,}5_9$	200	$20{,}3_4$	$34{,}3_5$	371_0	315_9
75	$10{,}1_4$	$8{,}77_9$	397,7	264_0	225	$20{,}3_5$	$36{,}7_4$	421_8	405_0
100	$11{,}8_0$	$11{,}9_4$	670,9	552_5	250	$20{,}3_8$	$38{,}8_9$	472_7	499_4
119,23	$12{,}8_4$	$14{,}1_1$	908,3	784_9	275	$20{,}6_8$	$40{,}8_4$	524_0	599_2
					298,16	$21{,}3_8$	$42{,}5_4$	572_6	595_8
					300	$21{,}4_7$	$42{,}6_7$	576_5	703_6
Жидкое состояние									
119,23	$20{,}3_1$	$23{,}8_3$	205_8	784_9					
125	$20{,}3_1$	$24{,}7_8$	218_5	916_0					
150	$20{,}3_2$	$28{,}5_0$	269_3	1581_1					

Обозначения: S — энтропия, H — энтальпия, G — изобарный потенциал.

Уравнение (2), представляющее собой специально подобранную комбинацию функций Эйнштейна и Дебая, описывает экспериментальные значения теплоемкости ВХ в интервале температур от 60 до 100° К с точностью 0,5%.

Посредством графического интегрирования кривых $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\lg T)$ вычислены термодинамические функции: S^0, $H^0 - H_0^0$ и $G^0 - G_0^0$, приведенные в табл. 1.

Движения молекул в твердой фазе с молекулярной решеткой состоят из трех степеней свободы поступательных колебаний и трех степеней свободы либраций. В случаях, когда соответствующие частоты не известны в литературе [11, 12], принято решеточное слагаемое теплоемкости ($C_{v,\text{реш}}$) выражать функцией Дебая с шестью степенями свободы и средней характеристической температурой (θ_D). Ввиду этого, для суммарной теплоемкости ВХ и ВИХ имеем:

$$C_p = 6D(\theta_D/T) + \sum_{i=1}^{12} E(\theta_E/T) + (C_p - C_v), \qquad (3)$$

где

$$6D(\theta_D/T) = C_{v,\text{реш}}; \quad \sum_{i=1}^{12} E(\theta_E/T) = C_{v,\text{атом}} -$$

слагаемое, обусловленное атомными колебаниями. Значения θ_D, вычисленные из экспериментальных величин теплоемкости ниже 70° К, состав-

ляют для ВХ — 141°, для ВИХ — 118° (экспериментальные значения C_p для ВИХ взяты из работы [1]). Интересно отметить, что соблюдается соотношение

$$\theta_D(\text{ВИХ}) / \theta_D(\text{ВХ}) \cong \sqrt{M(\text{ВИХ}) / M(\text{ВХ})} = 1{,}22,$$

где M — молекулярный вес.

$C_{v,\text{атом}}$ рассчитано в настоящей работе по спектральным данным [13] в области 60 ÷ 120° К для ВХ и по данным [1] в области 60 ÷ 150° К для ВИХ. В табл. 2 приведены значения $C_{v,\text{реш}}$, $C_{v,\text{атом}}$ и $\gamma = C_p / C_v$, а на рис. 1 и 2 — $C_{v,\text{атом}}$, $C_{v,\text{реш}}$, $C_v = C_{v,\text{реш}} + C_{v,\text{атом}}$ (для ВХ и ВИХ).

Таблица 2

Составляющие изохорной теплоемкости ВХ и ВИХ *

T, °К	Винилхлорид			Винилиденхлорид		
	$C_{v,\text{реш}}$	$C_{v,\text{атом}}$	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$	$C_{v,\text{реш}}$	$C_{v,\text{атом}}$	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$
	кал/моль·град			*кал/моль·град*		
20	2,27	—	1,00	3,27	—	1,00
40	6,82	—	1,00	7,80	0,011	1,00
60	9,09	0,017	1,00	9,91	0,99	1,03
80	10,20	0,103	1,02	11,11	0,44	1,06
100	10,82	0,239	1,06	11,99	0,89	1,10
120	11,10	0,482	1,11	12,94	1,60	1,14
140	—	—	—	13,94	2,40	1,20
150	—	—	—	14,30	2,76	1,26

* Результаты расчетов по экспериментальным данным для C_p ВХ (авторов) и ВИХ из работы [1], а также спектральным данным работ [10] и [1].

Теплоемкость ПВХ возрастает от 4,61 *кал/моль·град* при 60° К до 14,45 *кал/моль·град* при 300° К. Теплоемкость ПВИХ возрастает от 5,15 *кал/моль·град* при 60° К до 16,38 *кал/моль·град* при 250° К. Около 260° К на кривой $C_p = f(T)$ наблюдается отчетливый излом, после которого температурный коэффициент теплоемкости значительно увеличивается (C_p растет от 16,70 *кал/моль·град* при 262° К до 19,97 *кал/моль·град* при 300° К). При 260° К, по-видимому, происходит расстекловывание ПВИХ. По термомеханическим кривым установлено, что температура стеклования ПВИХ равна 258° К [14]. Следовательно, предположение Сочавы [15], что расстекловывание ПВИХ наступает вблизи 200° К, не подтверждается.

Результаты авторов для теплоемкости ПВИХ в пределах ошибки эксперимента в интервале от 50 до 120° К совпадают с данными [15]; при 130° наблюдается расхождение около 3%, затем оно быстро увеличивается и достигает 20% при 200° К (по данным [15] теплоемкость ПВИХ выше). Анализ причин этих расхождений, к сожалению, невозможен из-за того, что в [15] не приведено никаких данных, характеризующих изучавшийся образец ПВИХ и методику измерения теплоемкости.

Усредненные экспериментальные величины теплоемкости изученных полимеров даны в табл. 3.

Для экстраполяции теплоемкости ПВХ и ПВИХ от нижнего предела измерений к 0° К мы использовали двухпараметровое уравнение, предложенное Тарасовым [16, 17] для случая, когда нельзя пренебречь межмолекулярным взаимодействием.

Для ПВХ взято уравнение (4), а для ПВИХ — (5)

$$C_p = \frac{3}{2}\left\{D_1\left(\frac{350}{T}\right) - \frac{175}{350}\left[D\left(\frac{175}{T}\right) - D_3\left(\frac{175}{T}\right)\right]\right\}, \qquad (4)$$

$$C_p = 2\left\{D_1\left(\frac{402}{T}\right) - \frac{161}{402}\left[D_1\left(\frac{161}{T}\right) - D_3\left(\frac{161}{T}\right)\right]\right\}, \qquad (5)$$

где D_1 и D_3 — функции Тарасова и Дебая, соответственно; 350, 175, 402, 161 — значения постоянных параметров. Уравнения (5) и (6) описывают экспериментальные значения теплоемкости в интервале 60 ÷ 110° К с точностью не менее 0,5%.

Путем графического интегрирования по кривым $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\lg T)$ для ПВХ и ВИХ рассчитаны функции: S^0, $H^0 - H_0^0$, $G^0 - G_0^0$ (табл. 3). При вычислении энтропии полимеров авторы пренебрегали ее нулевыми значениями, что принято в литературе [18, 19].

Таблица 3

Термодинамические функции поливинилхлорида и поливинилиденхлорида

T, °К	Поливинилхлорид				Поливинилиденхлорид			
	C_p, кал/моль·град	S^0, кал/моль·град	$H^0-H_0^0$, кал/моль	$-(G^0-G_0^0)$, кал/моль	C_p, кал/моль·град	S^0, кал/моль·град	$H^0-H_0^0$, кал/моль	$-(G^0-G_0^0)$, кал/моль
25	$0,874_0$	$0,438_8$	$7,48_0$	$4,28_8$	$1,110_0$	$0,540_2$	$9,67_5$	$4,90_5$
50	$3,38_0$	$1,77_4$	$59,2_6$	$29,4_3$	$4,15_3$	$2,18_6$	$73,2_5$	$36,0_6$
75	$5,28_0$	$3,54_2$	$170,_7$	$96,7_8$	$6,61_0$	$4,34_4$	$209,_2$	$118,_8$
100	$6,44_1$	$5,23_9$	$317,_7$	$206,_2$	$8,80_0$	$6,56_0$	$401,_7$	$254,_3$
125	$7,43_5$	$6,78_9$	$491,_8$	$357,_6$	$10,1_9$	$8,67_8$	$640,_5$	$446,_2$
150	$8,32_7$	$8,22_0$	$688,_3$	$544,_7$	$11,3_5$	$10,6_4$	$909,_5$	$687,_2$
175	$9,17_0$	$9,56_5$	907_4	$767,_8$	$12,5_0$	$12,4_8$	120_7	$977,_3$
200	$10,0_8$	$10,8_4$	114_8	102_1	$13,7_6$	$14,2_2$	153_4	131_0
225	$10,9_9$	$12,0_7$	141_1	130_6	$15,2_3$	$15,9_2$	189_7	168_8
250	$11,9_1$	$13,2_8$	169_7	162_2	$16,3_8$	$17,5_9$	229_2	210_6
275	$12,9_9$	$14,4_6$	200_8	201_9	$17,7_0$	$19,2_0$	271_4	256_7
298,16	$14,3_3$	$15,5_6$	232_3	231_7	$19,8_5$	$20,7_2$	314_9	302_9
300	$14,4_5$	$15,6_5$	234_9	234_5	$19,9_7$	$20,8_4$	318_6	306_6

На рис. 2 представлено изменение температурного коэффициента энтропии с температурой: $[C_p / T = (\partial S / \partial T)_p] = f(T)$ для ПВХ и ПВИХ. Интересно, что быстрый рост C_p / T относится к температурам до 60—80° К, что, по-видимому, характерно для цепных полимеров [20, 21]. Теплоемкость ВХ в твердом состоянии выше теплоемкости ПВХ в среднем на 75%, а теплоемкость твердого ВИХ выше теплоемкости ПВИХ в среднем на 40%.

Для расчета изменений энтальпии ($\Delta H_{\text{пол}}$), энтропии ($\Delta S^0_{\text{пол}}$), изобарного потенциала ($\Delta G^0_{\text{пол}}$) при полимеризации, а также констант полимеризационно-деполимеризационного равновесия ВХ и ВИХ, кроме описанных результатов авторов, использованы данные [22, 23] о теплотах полимеризации ВХ (26,0 *ккал/моль*) и ВИХ — (18,0 ± 0,7 *ккал/моль*).

Таблица 4

Изменение термодинамических функций при полимеризации винилхлорида и винилиденхлорида *

T°, К	ВХ → ПВХ			ВИХ → ПВИХ		
	$-\Delta H^0_{\text{пол}}$, ккал/моль	$-\Delta S^0_{\text{пол}}$, кал/моль·град	$-\Delta G^0_{\text{пол}}$, ккал/моль	$-\Delta H^0_{\text{пол}}$, ккал/моль	$-\Delta S^0_{\text{пол}}$, кал/моль	$-\Delta G^0_{\text{пол}}$, ккал/моль
50	23,5	$3,28_8$	23,4	14,5	$4,82_1$	14,3
100	23,8	$6,69_5$	23,1	14,7	$8,14_7$	13,9
150	25,4	$20,2_8$	22,4	15,0	$10,2_3$	13,5
200	26,0	$23,5_8$	21,3	17,1	$23,9_2$	2,3
250	26,4	$25,6_1$	20,0	17,6	$26,0_4$	1,1
298,16	26,8	$26,9_8$	18,8	18,0	$27,4_4$	19,8
300	26,8	$27,0_2$	18,7	18,0	$27,4_8$	19,8

* $\Delta H^0_{\text{пол}}$ рассчитывали по формуле Кирхгоффа, причем использовали величину $\Delta H^0_{\text{пол, 298 °К}}$, равную —26,0 и —18,0 *ккал/моль* для ВХ и ВИХ [22,23], соответственно.

Рассчитанные значения указанных величин приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, $\Delta H^0_{\text{пол}}$ и $\Delta S^0_{\text{пол}}$ для обеих изученных систем меньше нуля, а предельная температура полимеризации $T_{\text{пред}} = \Delta H^0_{\text{пол}} / \Delta S^0_{\text{пол}}$ очень высока.

Расчет констант равновесия мономер $\rightleftarrows$ полимер при 298° К привел к значениям $6{,}0 \cdot 10^{12}$ для ВХ и $1{,}5 \cdot 10^6$ для ВИХ. Соответствующие равновесные концентрации мономеров составляют $1{,}6 \cdot 10^{-11}$ и $6{,}5 \cdot 10^{-5}$ мол.%. Очень большие значения констант полимеризационно-деполимеризационного равновесия изученных систем соответствуют экспериментальному факту практически полного смещения равновесия в сторону образования полимера.

Выводы

1. Калориметрически изучена теплоемкость винилхлорида, поливинилхлорида и поливинилиденхлорида в области температур от 60 до 300° К, с точностью 0,5%.

2. Рассчитаны изменения энтальпии, энтропии и изобарного потенциала при полимеризации ВХ и ВИХ, в зависимости от температуры.

3. Подобраны функции для экстраполяции экспериментальных кривых $C_p = f(T)$ к $T = 0$. Рассчитаны и табулированы через 25° в области от 0 до 300° К функции: S^0, $H^0 - H_0^0$, $G^0 - G_0^0$ указанных веществ.

4. По экспериментальным данным о теплоемкости рассчитаны средние характеристические температуры решеточных (молекулярных) движений для ВХ и ВИХ. По спектральным данным вычислены слагаемые теплоемкости, обусловленные атомными колебаниями. Оценены величины $\gamma = C_p / C_v$ для ВХ и ВИХ в твердой фазе.

5. Уточнены значения температуры и теплоты плавления ВХ.

Институт химии при Горьковском государственном университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию 13 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. D. L. Hildenbrandt, D. A. McDonald, W. R. Kramer, D. R. Stull, J. Chem. Phys., 30, 930, 1959.
2. М. М. Попов, В. П. Колесов, Ж. общ. химии, 26, 2385, 1956.
3. А. А. Склянкин, П. Г. Стрелков, В. Н. Кострюков, Измерит. техника, 1964, 6.
4. Б. Н. Олейник, В. С. Усков, Ж. физ. химии, 38, 2162, 1964.
5. П. Г. Стрелков, Е. С. Ицкевич, В. Н. Кострюков и Г. Г. Мирская, Ж. физ. химии, 28, 645, 1954.
6. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, изд. МГУ, 1954, стр. 546.
7. A. R. Glasgow, Jr., A. U. Streiff, F. D. Rossini, J. Nat. Bur. Standards, 35, 355, 1945.
8. D. D. Tunnicliff, H. Stone, Analit. Chem., 27, 73, 1955.
9. D. R. Stull, Industr. and Engng. Chem., 39, 517, 1945.
10. Х. Шэлит, Хлористый винил, в сб. Мономеры, Изд. иностр. лит., 1951, стр. 190.
11. А. И. Китайгородский, Кристаллография, 7, 195, 1962.
12. В. Н. Кострюков, Д. О. Гумбатов, Ж. физ. химии, 39, 2046, 1965.
13. Wy. P. Torington, H. W. Thomson, J. Chem. Soc., 1944, 303.
14. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.
15. И. В. Сочава, О. Н. Трапезникова, Вестн. ЛГУ, 1964, 10.
16. В. В. Тарасов, Ж. физ. химии, 24, 111, 1950.
17. В. В. Тарасов, Г. А. Юницкий, Ж. физ. химии, 39, 2077, 1965.
18. N. Bekkendahl, H. Matheson, J. Res. Nat. Bur. Standards, 15, 503, 1935.
19. Е. И. Пауков, В. П. Колесов, С. М. Скуратов, Докл. АН СССР, 126, 325, 1959.
20. M. Dole, B. Wunderlich, Makromolek. Chem., 34, 29, 1959.
21. И. В. Сочава, О. Н. Трапезникова, Вестн. ЛГУ, 1958, 16.
22. G. G. Sinke, D. R. Stull, J. Phys. Chem., 62, 397, 1958.
23. К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, изд. «Мир», 1964, стр. 120.

HEAT CAPACITY OF VINYLCHLORIDE, POLYVINYLCHLORIDE AND POLYVINYLIDENECHLORIDE IN THE REGION 60—300° K

B. V. Lebedev, I. B. Rabinovich, V. A. Budarina

Summary

By means of calorimetric technique it has been studied heat capacity of vinylchloride (VC), polyvinylchloride and polyvinylidenechloride at 60—300° K with accuracy of 0.5%. The functions S^0, $H^0 - H_0^0$ and $G^0 - G_0^0$ have been determined and tabulated for the range 0—300° K. It have been calculated ΔH, ΔS and ΔG of polymerization of VC and vinylidenechloride (VIC) in dependence on temperature. Basing on the experimental data on heat capacity the average characteristic temperatures of lattice motion of VC and VIC have been calculated. Using spectral data the heat capacity components related to atomic vibrations have been calculated. The values of $\gamma = C_p / C_v$ for VC and VIC in solid state have been estimated. The temperatures and heats of melting of VC have been specified.

ОПЕЧАТКИ

В статье Б. В. Лебедева и др., табл. 4, 7-я графа напечатано: 2,3; 1,1; 19,8; 19,8

Должно быть: 12,3; 11,1; 10,8; 10,8