

**РАЗЛИЧИЕ ЭНТРОПИИ И ЭНТАЛЬПИИ СТЕКЛООБРАЗНОГО
И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИПЕНТЕНАМЕРА
ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 0°К**

Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович

Одним из путей расчета изменения энтропии в процессе полимеризации является определение абсолютных значений энтропии полимера и мономера для заданных температуры и давления. Энтропия кристаллизующегося мономера может быть определена посредством экспериментального изучения температурной зависимости его теплоемкости между $T = 0$ и заданной T , так как нулевая энтропия $[S^0(0^\circ\text{K})]$ индивидуального кристаллического вещества равна нулю. (В случаях, когда мономер представляет собой смесь изомеров, прибавляется легко рассчитываемая энтропия смешения.) Гораздо труднее задача определения энтропии стеклообразного полимера, так как для него $S^0(0^\circ\text{K}) > 0$. Пока в литературе имеются значения $S^0(0^\circ\text{K}, \text{кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ только для НК ($0,5 \pm 0,9$ [1]), ПЭ ($1,7 \pm 0,7$ [2]) и ПП ($0,62 \pm 0,20$ [3]). Однако этим значением обычно пренебрегают, т. к. предполагают, что величина $S^0(0^\circ\text{K})$ для полимеров мала. Такое пренебрежение может внести в рассчитываемое значение энергии Гиббса для процесса полимеризации ошибку до величины в несколько килокалорий на моль. Кроме того, нулевая энтропия стеклообразных полимеров представляет самостоятельный интерес, так как она характеризует их неупорядоченность по сравнению с соответствующими реальными или мыслимыми кристаллическими аналогами.

Ввиду изложенного авторы, изучая теплоемкость полипентенамера (ППМ), сочли интересным оценить различие нулевых значений энтропии, а также энталпии, стеклообразного и кристаллического состояний этого полимера.

Исходный образец ППМ содержал 78% *транс*- и 22% *цикло*-формы. Количество связей $\text{C}=\text{C}$ отвечало формуле повторяющегося звена $-\text{[CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3]-$, $M = 1,94 \cdot 10^5$. Найдено, %: С 88,37; Н — 11,79; вычислено, %: С 88,16; Н 11,84.

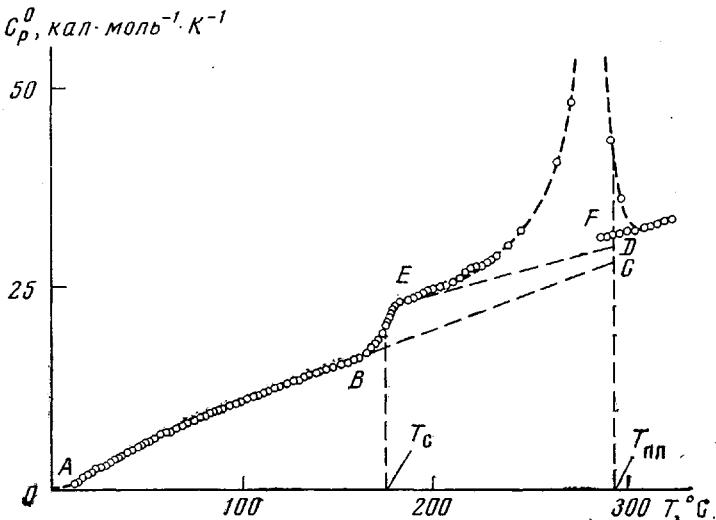
Теплоемкость измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре с точностью 0,2%, в области 14 — 322°K . Варьируя скорость предварительного охлаждения образца в калориметре от $T > T_{\text{пл}}$ до $T < T_c$ в пределах $3 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ град·сек $^{-1}$, удавалось получить ППМ со степенью кристалличности $\alpha = 34$ — 50% . Значение α определяли по энталпии последующего плавления $\Delta H_{\text{пл}}$, которую измеряли методом непрерывного ввода энергии в калориметр в адиабатических условиях. Было предположено, что эта величина пропорциональна доле кристаллов: $\alpha = 100 \cdot \Delta H_{\text{пл}} (\alpha, \%) / \Delta H_{\text{пл}}$ (100%).

Наиболее четкая картина зависимости $C_p^0 = f(T)$, стеклования и плавления ППМ получена для случая $\alpha = 40\%$ (рисунок). Для интервала 0 — 14°K теплоемкость вычислена по экстраполяционному уравнению с функцией теплоемкости Дебая, которое с точностью 0,2% описывало экспериментальные данные $C_p^0 = f(T)$ для интервала 14 — 30°K . Численным интегрированием по кривым $C_p^0 = f(\ln T)$ и $C_p^0 = f(T)$ по методу Симпсона, на ЭВМ выполнены расчеты

$$S^0(0^\circ\text{K}, \alpha = 40) - S^0(0^\circ\text{K}, \alpha = 100) = \int_0^{T_{\text{пл}}} [C_p^0(\alpha = 100) - C_p^0(\alpha = 40)] d \ln T + [\Delta S_{\text{пл}}(\alpha = 100) - \Delta S_{\text{пл}}(\alpha = 40)] \quad (1)$$

$$H^0(0^\circ\text{K}, \alpha = 40) - H^0(0^\circ\text{K}, \alpha = 100) = \int_0^{T_{\text{пл}}} [C_p^0(\alpha = 100) - C_p^0(\alpha = 40)] dT + [\Delta H_{\text{пл}}(\alpha = 100) - \Delta H_{\text{пл}}(\alpha = 48)] \quad (2)$$

Здесь все значения энтропии и энтальпии относятся к молю повторяющихся звеньев; верхний индекс «0» у термодинамических функций указывает на отнесение их к 1 ат. Величины $\Delta S_{\text{пл}}$ рассчитаны по формуле: $\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ — найденная нами максимальная (термодинамическая) температура плавления, равная $293 \pm 1^{\circ}\text{K}$ (по данным [4] 293°K); $\Delta H_{\text{пл}} (\alpha = 100) = 1930 \pm 11 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$ взята из работы [4]; $\Delta H_{\text{пл}} (\alpha = 40) = 700 \pm 5 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$ получена авторами. При $T < T_c$ ($T_c = 173 \pm 1^{\circ}\text{K}$, рисунок) величина C_p^0 (ППМ) для α от 34 до 50% в пределах ошибок измерений не зависела от α . Ввиду этого и так как зависимость $C_p^0 = f(T)$ для цепных полимеров в области $100-300^{\circ}\text{K}$



Зависимость теплоемкости ППМ от температуры с $\alpha = 40\%$
(пояснения в тексте)

(при отсутствии стеклования в этой области) обычно линейна, было принято, что линейная экстраполяция графика этой зависимости в области $100^{\circ}\text{K} - T_c$ для $\alpha = 40\%$ до $T_{\text{пл}}$ (кривая BC , рисунок) правильно описывает теплоемкость для $\alpha = 100\%$. Было допущено также, что прямая ED (рисунок) правильно описывает теплоемкость ППМ 40% кристалличности в интервале $185-293^{\circ}\text{K}$. Точка D выбрана так, чтобы отрезок DF составлял 40% от отрезка CF , относящегося к разности теплоемкости ППМ с $\alpha = 100\%$ после и до плавления при $T_{\text{пл}}$.

При этих допущениях расчеты по формулам (1) и (2) привели к результатам: $S^0 (0^{\circ}\text{K}, \alpha = 40) - S^0 (0^{\circ}\text{K}, \alpha = 100) = 1,9 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $H^0 (0^{\circ}\text{K}, \alpha = 40) - H^0 (0^{\circ}\text{K}, \alpha = 100) = 700 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Допустив, что эти разности приблизительно пропорциональны величине $(100 - \alpha)$, получим $S^0 (0^{\circ}\text{K}, \alpha = 0) - S^0 (0^{\circ}\text{K}, \alpha = 100) = 3,2 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; $H^0 (0^{\circ}\text{K}, \alpha = 0) - H^0 (0^{\circ}\text{K}, \alpha = 100) = 1200 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$.

В работе [5] предложена формула для оценки конфигурационной энтропии $S_{\text{конф}}^0$ стеклообразных веществ, близкой к их нулевой энтропии

$$S_{\text{конф}}^0 = \int_{T_2}^{T_c} \Delta C_p^0 d \ln T, \quad (3)$$

где T_2 — температура ниже T_c , при которой для вещества в некотором идеальном стеклообразном состоянии $S_{\text{конф}}^0 = 0$ [6, 7]; ΔC_p^0 — разность теплоемкостей данного полимера в высокоэластическом и стеклообразном состояниях при T_c (экстраполяция). В работах [8, 9] для ряда веществ показано, что $T_c/T_2 = 1,29 \pm 0,14$. Допустив, что это применимо и к

ППМ, получим для него $T_2 = 135^\circ\text{K}$. Подставив в уравнение (3) эту величину, а также экспериментальные значения T_c и ΔC_p^0 ($\alpha = 40$) = = 4,44 кал·моль⁻¹·К⁻¹, получим $S_{\text{конф}}^0$ ($\alpha = 40$) = 1,14 кал·моль⁻¹·К⁻¹. Считая эту величину пропорциональной $(100 - \alpha)$, получим $S_{\text{конф}}^0$ ($\alpha = 0$) = = 1,9 кал·моль⁻¹·К⁻¹. Сравнение значений $S_{\text{конф}}^0$ ($\alpha = 0$) и $[S^0(0^\circ\text{K}, \alpha = 0) - S^0(0^\circ\text{K}, \alpha = 100)]$, которые должны быть близки, позволяет считать, что ошибка этих оценок, сделанных разными путями, не превышает 1 кал·моль⁻¹·К⁻¹. Точнее определить указанную ошибку невозмож но ввиду допущений, сделанных в расчетах.

Величина $S^0(0^\circ\text{K}, \alpha = 100)$ не равна нулю вследствие наличия энтропии смешения $S_{\text{см}}^0$ и несовершенства кристаллов. В частности, в изученном образце ППМ, независимо от α , $S_{\text{см}}^0$ цис- и транс-изомеров составляет 1,05 кал·моль⁻¹·К⁻¹; $S_{\text{см}}^0$ макромолекул разной длины [10] близка к нулю ввиду высокой средней степени полимеризации ($\bar{P} = 7 \cdot 10^3$).

Полученное значение величины $H^0(0^\circ\text{K}, \alpha = 0) - H^0(0^\circ\text{K}, \alpha = 100)$, как и следовало ожидать, означает, что энталпия (и внутренняя энергия) у стеклообразного ППМ примерно на 1 ккал·моль⁻¹ больше, чем у кристаллического, за счет более сильного межмолекулярного взаимодействия у последнего. (В литературе [3] имеется величина $H^0(0^\circ\text{K}, \alpha = 0) - H^0(0^\circ\text{K}, \alpha = 100)$ только для ПП: 500 ± 60 кал·моль⁻¹.)

Следует также заметить, что оцененная выше разность нулевых энтропий стеклообразного и кристаллического ППМ примерно в 2 раза меньше его энтропии плавления (6,69 при $T_{\text{пл}}$), а разность нулевых энталпий составляет $\sim 0,6$ от энталпии плавления.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
10 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Bekkedahl, H. Matheson, J. Res. Nat. Bur. Standards, 15, 503, 1935.
2. E. Possaglia, H. K. Kevorkian, J. Appl. Polymer Sci., 7, 119, 1963.
3. E. Possaglia, H. K. Kevorkian, J. Appl. Phys., 34, 90, 1963.
4. Ch. Wilkes, M. G. Peklo, R. I. Minchak, J. Polymer Sci., C43, 97, 1973.
5. A. B. Bestul, S. S. Chang, J. Chem. Phys., 40, 3731, 1964.
6. K. Kishimoto, Hiroshi Suga, Syuzo Seki, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 3020, 1973.
7. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, А. А. Естропов, М. С. Рыхлевская, Труды по химии и химич. технология, Горький, 1975, вып. 4 (43), стр. 27.
8. A. B. Bestul, S. S. Chang, J. Chem. Phys., 40, 3731, 1964.
9. G. Adam, G. H. Gibbs, J. Chem. Phys., 43, 139, 1965.
10. I. Gutzow, Z. phys. Chem., 221, 153, 1963.