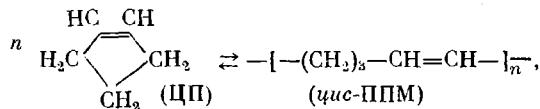


ТЕРМОДИНАМИКА *цис*-ПОЛИПЕНТЕНАМЕРА

Лебедев Б. В., Литягов В. Я.

В работах [1, 2] нами подробно изучена термодинамика полипентенамера (ППМ) с большим содержанием (78%) *транс*-формы. Цель данной работы — калориметрическое исследование термодинамических свойств *цис*-полипентенамера (*цис*-ППМ) и термодинамических критериев обратимого процесса



протекающего под влиянием стереорегулирующих катализитических систем.

Образец *цис*-ППМ синтезирован в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Л. И. Редькиной и К. Л. Маковецким по методике [3]. Полимер дважды пересаждали метанолом из раствора в бензоле, причем все операции проводили в атмосфере сухого аргона. Остатки метанола и бензола удаляли из ППМ путем длительной откачки при 77° К. Элементный анализ образца показал соответствие его состава формуле повторяющегося звена ППМ (вес. %): найдено: С 88,14; Н 11,86; вычислено: С 88,16; Н 11,84. Характеристическая вязкость полимера в бензole при 298° К составляла 1,80 дL/g. По данным ИК-спектров (прибор UR-20) установлено, что содержание *цис*-формы в образце составляло 95%, а *транс*-формы — 5%. Рентгеноструктурный анализ образца показал, что при 298° К полимер является аморфным (прибор УРС-50 ИМ).

Для измерения теплоемкости C_p° применяли адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика работы подробно описаны в [4]. В опытах по проверке надежности работы калориметра установлено, что аппаратура и методика позволяют получать значения C_p° веществ в твердом и жидким состояниях в пределах 0,2%. Энталпии растворения циклопентена (ЦП) и *цис*-ППМ в толуоле измерены в изотермическом калориметре [5], причем методика экспериментов была практически аналогична описанной в [6].

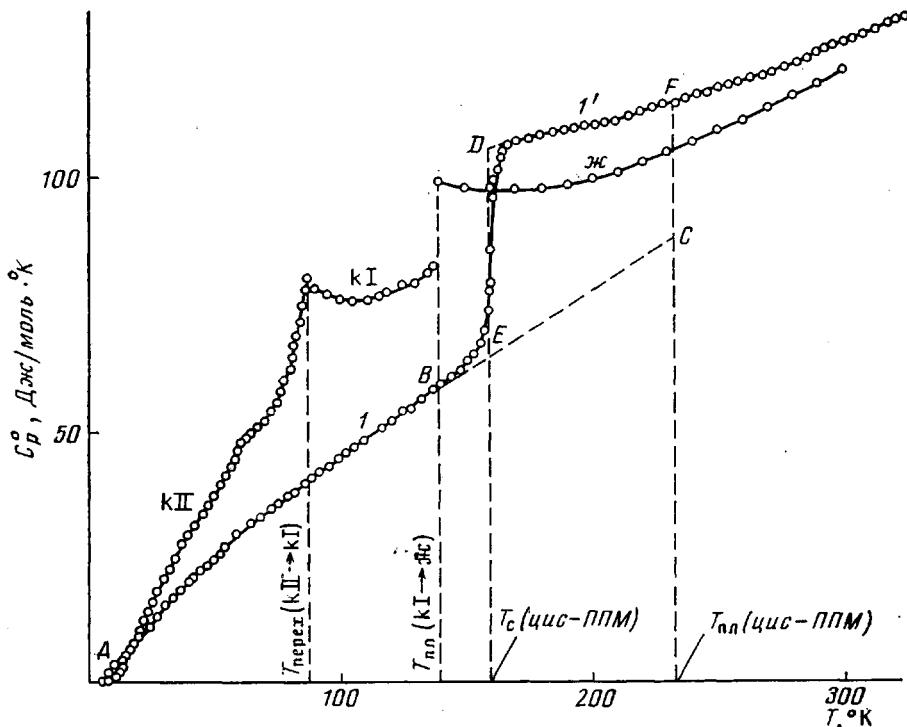
Теплоемкость и термодинамические функции. Теплоемкость образца *цис*-ППМ измерена в области 7–325° К. В калориметр помещали 6,8554 · 10⁻³ кг образца, причем теплоемкость его составляла ~80% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. В качестве теплообменного газа использовали гелий особой чистоты, которым наполняли предварительно вакуумированный калориметр с веществом до давления ~5 кПа при комнатной температуре. Перед началом измерений калориметр с веществом охлаждали жидким гелием. Аппаратура позволяла варьировать скорость охлаждения от 1 · 10⁻³ °К·сек⁻¹ до 1 · 10⁻¹ °К·сек⁻¹. Скорость нагревания в опытах по измерению C_p° была ~4 · 10⁻³ °К·сек⁻¹. Чувствительность установки к тепловому импульсу составила 5 · 10⁻⁸ ет. По кривым нагревания и охлаждения (T °К–т, мин.), а затем и в процессе измерения C_p° установлено, что исследованный образец *цис*-ППМ в условиях нашей аппаратуры не кристаллизовался и не плавился, а изменение скорости охлаждения его в указанных пределах не оказывало заметного влияния на значения C_p° . В 17 сериях измерений получено 110 значений C_p° . Разброс точек C_p° около усредняющей кривой $C_p^\circ=f(T)$ не превышал 0,2%. Теплоемкость *цис*-ППМ в стеклообразном и высокоэластичном состояниях (рисунок, кривые 1 и 1' соответственно) плавно увеличивается с ростом температуры. Расстекловывание полимера начиналось при 135° К, хотя связанное с ним резкое увеличение теплоемкости происходило в сравнительно узком интервале температур (155–165° К). Температура стеклования $T_c=158 \pm 1$ °К определена по графику $S_T^\circ-S_0^\circ=f(T)$ [7]. Полагая, что для *цис*-ППМ, как и для других стеклюющихся веществ, соблюдается эмпирическое соотношение $T_c/T_2=1,29 \pm 0,14$ [8], была найдена температура $T_2=122$ ° К (T_2 — гипотетическая температура, при кото-

рой конфигурационная энтропия $S_{\text{конф}}^{\circ}$ стеклообразного *цис*-ППМ равна нулю). $S_{\text{конф}}^{\circ}$ *цис*-ППМ, представляющая собой одно из слагаемых энтропии аморфного полимера, вычислена по приближенной формуле [8]

$$S_{\text{конф}}^{\circ} = \int_{T_2}^{T_c} \Delta C_p^{\circ} d \ln T, \quad (1)$$

где $\Delta C_p^{\circ} = 40,8 \pm 0,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{°К}$ — увеличение теплоемкости при расстекловывании полимера (отрезок *ED* на рисунке). Подставив в выражение (1) значение T_2 , T_c и ΔC_p° , получили $S_{\text{конф}}^{\circ} = 10,4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{°К}$.

Согласно [8], $S_{\text{конф}}^{\circ}$ веществ в стеклообразном состоянии близка к их нулевой энтропии (S_0°). На этом основании для аморфного *цис*-ППМ принимали $S_0^{\circ} \approx 10,4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{°К}$.



Теплоемкость *цис*-ППМ в стеклообразном (1), высокоэластическом (1') и кристаллическом (ABC) состояниях, а также цикlopентена [11] в кристаллическом (кI, кII) и жидком (ж) состояниях

Для расчета термодинамических функций C_p° *цис*-ППМ экстраполировали от 7 до 0 °К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^{\circ} = 5[1,363D(67,8/T)], \quad (2)$$

описывающей $C_p^{\circ} = f(T)$ *цис*-ППМ в интервале 7–12 °К с точностью ~1%.

Расчеты $H_t^{\circ} - H_0^{\circ}$ и $S_t^{\circ} - S_0^{\circ}$ выполнены численным интегрированием по кривым $C_p^{\circ} = f(T)$ и $C_p^{\circ} = f(\ln T)$, а $G_t^{\circ} - H_0^{\circ}$ — по уравнению Гиббса — Гельмгольца. Точность полученных результатов (табл. 1) около 0,2%. Представлялось интересным оценить энтропию $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$ и энтальпию $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ *цис*-ППМ 100%-ной кристалличности. Для этого прямолинейный участок *AB* стеклообразного полимера экстраполировали до точки *C* (рисунок), относящейся к $T_{\text{пп}} = 233$ °К [9]. Так как C_p° аморфных, частично или полностью кристаллических полимеров при $T < T_c$ в пределах точно-

Таблица 1
Термодинамические функции *цис*-ППМ

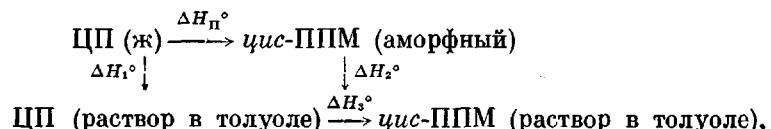
$T, ^\circ K$	$C_p^\circ, \frac{Дж}{моль \cdot ^\circ K}$	$H_T^\circ - H_0^\circ, \frac{Дж}{моль}$	$S_T^\circ - S_0^\circ, \frac{Дж}{моль \cdot ^\circ K}$	$-(G_T^\circ - H_0^\circ), \frac{Дж}{моль}$
Стеклообразное состояние				
5	0,422	0,0005	0,1324	0,0002
10	2,790	0,0074	0,9996	0,0025
15	5,848	0,0294	2,755	0,0120
20	8,820	0,0657	4,801	0,0303
25	11,70	0,1168	7,033	0,0591
30	14,57	0,1830	9,509	0,1023
40	20,04	0,3559	14,41	0,2025
50	24,99	0,5817	19,47	0,3916
60	29,35	0,8535	24,37	0,6086
80	37,22	1,520	33,90	1,192
100	44,49	2,338	43,03	1,965
120	51,71	3,300	51,75	2,910
140	59,00	4,408	60,27	4,030
158	65,45	5,417	68,01	5,315
Высокоэластическое состояние				
180	108,5	7,892	81,80	6,832
200	110,8	9,953	93,43	8,734
220	113,4	12,32	104,0	10,56
240	116,6	14,62	114,0	12,74
260	120,4	16,99	123,5	15,12
280	124,6	19,44	132,6	17,68
298,15	128,5	22,13	140,4	19,80
310	131,1	23,28	145,6	21,85
320	133,3	24,60	149,8	23,33
330	135,5	25,94	153,9	24,85

сти измерений теплоемкости обычно совпадают, а $C_p^\circ = f(T)$ в области $100 - T_{пл}$ в отсутствие физических переходов линейна [10], считали, что кривая *ABC* правильно описывает C_p° кристаллического *цис*-ППМ. Тогда

$$\Delta S_{пл}^\circ = S_0^\circ + \int_0^{T_{пл}} (C_{p,a}^\circ - C_{p,k}^\circ) d \ln T, \quad (3)$$

где $C_{p,a}^\circ$ и $C_{p,k}^\circ$ — температурная зависимость теплоемкости аморфного и кристаллического полимера (кривые *AEDF* и *ABC* соответственно). Получено $\Delta S_{пл}^\circ = 23 \frac{Дж}{моль \cdot ^\circ K}$. При условии изотермичности плавления *цис*-ППМ $\Delta H_{пл}^\circ = \Delta S_{пл}^\circ T_{пл}^\circ = 5,4 \frac{Дж}{моль}$.

Термодинамические критерии полимеризации. Энталпия полимеризации ЦП в *цис*-ППМ ΔH_n° рассчитана по уравнению изобары реакции по данным о равновесной концентрации ЦП в реакционной смеси ЦП — *цис*-ППМ — толуол в зависимости от температуры [3]. Полученное значение $\Delta H_n^\circ = -15,4 \pm 0,3 \frac{Дж}{моль}$ (средняя величина в интервале 213—263° К; в последующих расчетах ее относили к 298° К) в пределах ошибок экспериментов совпадает с ΔH_n° ЦП в массе, что следует из цикла превращения



согласно которому $\Delta H_n^\circ = \Delta H_3^\circ + \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ$. По нашим калориметрическим данным, $\Delta H_1^\circ = 0,41 \pm 0,04 \text{ кДж/моль}$, а $\Delta H_2^\circ = 0,32 \pm 0,02 \text{ кДж/моль}$. Это мольные энталпии растворения ЦП и транс-ППМ в толуоле при концентрациях 3,5 и 2,5 моль/л соответственно близки тем, которые применены в [3]. Таким образом, вклад энталпий растворения ЦП и транс-ППМ в толуоле в ΔH_n° составляет всего $0,09 \pm 0,11 \text{ кДж/моль}$.

Таблица 2

Термодинамические критерии полимеризации циклопентена
в цис-ППМ ($P=101,325 \text{ Па}$)

$T, ^\circ\text{К}$	$-\Delta H_n^\circ, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta S_n^\circ, \text{ Дж/моль} \cdot ^\circ\text{К}$	$-\Delta G_n^\circ, \text{ кДж/моль}$	$[M_p], \text{ мол. доли}$
Мономер (кII) → полимер (с)				
0	9,50	-10,4	9,50	
50	9,84	-3,842	10,0	$3,6 \cdot 10^{-11}$
Мономер (кI) → полимер (с)				
100	11,6	17,81	9,78	$7,8 \cdot 10^{-6}$
Мономер (ж) → полимер (с)				
150	16,7	54,20	8,60	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Мономер (ж) → полимер (в.з.)				
200	23,6	72,10	9,04	$4,4 \cdot 10^{-3}$
Мономер (ж) → полимер (в.з.)				
200	16,3	53,86	5,55	$3,6 \cdot 10^{-2}$
298,45	15,4	50,38	0,46	$8,3 \cdot 10^{-1}$
320	15,4	50,04	-0,65	

П р и м е ч а н и е. к — кристаллический, ж — жидкий, с — стеклообразный. в.з. — высокозластический.

В табл. 2 приведены термодинамические критерии полимеризации ЦП в цис-ППМ в зависимости от температуры и физических состояний мономера и полимера. ΔH_n° для ряда температур найдена по формуле Кирхгоффа; величина ΔS_n° вычислена по энтропиям полимера (табл. 1) и мономера [1, 11], свободная энергия ΔG_n° — по уравнению Гиббса — Гельмгольца, равновесная концентрация ЦП — по уравнению $[M_p] = \exp(\Delta G_n^\circ / RT)$. Верхняя предельная температура полимеризации ЦП в цис-ППМ $T_{\text{пред}}^\circ = 308 \pm 1^\circ\text{К}$ найдена по точке пересечения графиков $\Delta H_n^\circ = f(T)$ и $T \cdot \Delta S_n^\circ = f(T)$. При $T = T_{\text{пред}}^\circ$ $\Delta H_n^\circ = T_{\text{пред}}^\circ \cdot \Delta S_n^\circ$.

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

Поступила в редакцию
25 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. Я. Литягов, Ю. В. Коршак, В. М. Кутейников, Высокомолек. соед., А18, 2444, 1976.
2. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Высокомолек. соед., Б18, 416, 1976.
3. К. Л. Маковецкий, Л. И. Редькина, Докл. АН СССР, 231, 143, 1976.
4. Б. В. Лебедев, В. Я. Литягов, Межвузовский сборник «Термодинамика органических соединений», Горький, 1976, вып. 5, стр. 89.
5. П. Н. Николаев, И. Б. Рабинович, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1961, вып. 2, стр. 242.

6. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Н. К. Лебедев, В. Г. Цветков, С. Г. Дургарьян, Б. С. Хотимский, Высокомолек. соед., A19, 513, 1977.
7. S. Alford, M. Dole, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4774, 1955.
8. G. Adam, G. H. Gibbs, J. Chem. Phys., 43, 139, 1965.
9. R. J. Minchak, H. Tucker, Polymer Preprints, 13, 885, 1972.
10. Б. Вундерлих, Г. Баур, Теплоемкость линейных полимеров, «Мир», 1972, стр. 151.
11. H. H. Huffman, M. Eaton, E. D. Oliver, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2911, 1948.

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА

*Зверев М. П., Бараш А. Н., Литовченко Г. Д.,
Костина Т. Ф.*

В настоящее время работами ряда исследователей [1–7] установлено, что условия синтеза поливинилиденфторида (ПВДФ) и условия получения изделий на его основе влияют на структуру (конформацию молекул) полимера, однако отсутствуют данные, связанные с влиянием конформации цепей на свойства этого полимера. Между тем для некоторых полимеров [8–10], в частности ПП и ПЭТФ, показано, что полиморфные превращения сказываются на механических свойствах пленок и волокон.

В представленной работе предпринята попытка изучить свойства ПВДФ и конформационные превращения молекул полимера в зависимости от химической природы растворителя, температуры получения пленок путем испарения растворителя и степени их вытягивания, а также свойства пленок, полученных из смеси ПВДФ с другими фторполимерами. Проведение подобного исследования имеет практическое значение, поскольку ПВДФ применяется для изготовления пленок и волокон, используемых для целей технического назначения [11].

Объектом исследования являлся ПВДФ, полученный методом химического инициирования реакции полимеризации с различными значениями $[\eta]$ в ДМФ: 1,54; 1,6; 1,7; 2,2 и 2,6 dL/g . Все исследуемые партии полимера имели исходную конформацию молекул 1 (см. ниже). В качестве растворителей ПВДФ использовали ДМФ, циклогексанон (ЦГ) и метилэтилкетон (МЭК). При изучении свойств смесей полимеров применяли поливинилфторид (ПВФ) и сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом с содержанием последнего 70% (ТФЭ — ВДФ).

Теплоты растворения определяли на адиабатическом калориметре системы Скуратова [12]. Механические свойства пленок измеряли на динамометре типа Поляни [13] в интервале температур 20–180°. Конформацию молекул ПВДФ в растворе и пленках, приготовленных путем испарения растворителя при 100 и 130°, а также в смеси с указанными выше фторполимерами определяли по ИК-спектрам, приведенным на рис. 1. Конформация 2, содержащая последовательно чередующиеся *транс*-А-*транс*-В-звенья, образующие укороченный плоский зигзаг, характеризуется полосами поглощения 560, 630, 765, 795, 920 cm^{-1} . Конформация 1, построенная в виде обычного плоского зигзага, дает полосы поглощения 440, 465 и 1280 cm^{-1} . В спектре конформации 3, отличающейся от конформации 1 углами внутреннего вращения, отсутствуют или слабо выражены полосы, наблюдаемые в спектре конформации 1.

В табл. 1 приведены дипольные моменты растворителей μ , характеристические вязкости $[\eta]$ растворов ПВДФ, константы Хаггинса K и конформации макромолекул в растворе, из которых видно, что молекулы ПВДФ сохраняют исходную конформацию в менее полярных растворителях — ЦГ и МЭК, в то время как в ДМФ происходят конформационные превращения 1→3.