

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 9

УДК 541.64:536.7

РАЗЛИЧИЕ ЭНТАЛЬПИИ И ЭНЕРГИИ ГИББСА СТЕКЛООБРАЗНОГО И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЙ РЯДА ПОЛИМЕРОВ

Рабинович И. Б., Лебедев Б. В.

По литературным и собственным данным авторов о температурной зависимости теплоемкости полимеров, их температуре $T_{\text{пл}}^{\circ}$ и энталпии $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ плавления оценена разность нулевых энталпий $H_c^{\circ}(0) - H_k^{\circ}(0)$ стеклообразного и кристаллического состояний рассмотренных полимеров. По полученным значениям $H_c^{\circ}(0) - H_k^{\circ}(0)$ и значениям нулевой энтропии стеклообразных полимеров $S_c^{\circ}(0)$, опубликованным ранее, вычислены соответствующие разности энергии Гиббса $G_c^{\circ}(T) - G_k^{\circ}(T)$ для области от 0°К до температуры стеклования T_c° . Для различных полимеров значения $G_c^{\circ}(0) - G_k^{\circ}(0)$ лежат в пределах 2–12 кДж·моль⁻¹; с увеличением T от 0°К до T_c° величины $G_c^{\circ}(0) - G_k^{\circ}(0)$ уменьшаются приблизительно в 2 раза. Различия энталпии и энергии Гиббса стекла и кристаллов полимеров в основном определяются отличием структуры и свойств именно этих состояний, а роль некоторой «закалки» стеклообразного полимера сравнительно невелика.

Для кристаллизующихся полимеров, как и для низкомолекулярных веществ, ниже температуры плавления $T_{\text{пл}}$ термодинамически устойчивым является кристаллическое состояние. Однако когда такие полимеры получены в стеклообразном состоянии из-за очень большой энергии активации перестройки их в кристаллы, очень велико соответствующее время релаксации. Так что с измеримой скоростью свойства стеклообразных полимеров не изменяются, пока не изменяются внешние условия (не оказываются внешние воздействия). Ввиду этого принято считать, что стеклообразные полимеры, принципиально способные кристаллизоваться, находятся в метастабильном состоянии.

Вместе с тем в отличие от аналогичного случая метастабильности перехлажденной жидкости термодинамические свойства стеклообразного полимера при заданных температуре T и давлении p в некоторой мере зависят от его термической предыстории. Как известно, это обусловлено тем, что ниже температуры стеклования T_c полимеры обычно «закалены», и пространственное расположение их макромолекул (структура) отвечает не T_c , характерной для данного полимера, а некоторой $T > T_c$ *. Кроме того, как известно, кристаллы полимеров обычно несовершены. Однако таковы реальные полимеры в кристаллическом состоянии и только для них мы можем получить экспериментальные значения термодинамических свойств. Несмотря на указанные особенности полимеров, представляет интерес оценка различия термодинамических свойств реальных стеклообразного и кристаллического состояний.

Условия термодинамического равновесия при постоянных температуре и давлении $\delta G = 0$, $\delta^2 G > 0$ в случае устойчивости этого состояния тре-

* При медленном охлаждении полимера выше T_c распределение макромолекул успевает изменяться в соответствии с изменяющейся температурой в опыте, и тогда замораживается структура, соответствующая T_c , характерной для данного полимера.

буют абсолютного минимума энергии Гиббса G системы при заданных условиях. Поэтому об относительной устойчивости двух состояний вещества судят по разнице их энергии Гиббса, ввиду чего некоторой сравнительной оценкой метастабильности стеклообразного полимера относительно его кристаллического состояния при заданных условиях может служить разность $G_c - G_k$, где индексы «с» и «к» означают стекло и кристалл.

В работе авторов [1] по калориметрическим данным оценена разность энтропий $S_c^\circ(0) - S_k^\circ(0)$ для 14 полимеров в стеклообразном и кристаллическом состояниях при $T=0^\circ\text{K}$. В настоящей работе по экспериментальным данным авторов и других исследователей о температурной зависимости теплоемкости 18 полимеров (для каждого полимера — ряда образцов различной степени кристалличности), их температуре и энталпии плавления оценена разность нулевых энталпий каждого из полимеров в стеклообразном и кристаллическом состояниях.

Так как энталпия является функцией состояния системы, то при определенной T для $T \geq T_{\text{пл}}^\circ$ и заданном давлении энталпия жидкости одна и та же, получена ли данная жидкость из кристаллов, или из аморфного полимера. Ввиду этого имеем

$$H_k^\circ(0) + \int_0^{T_{\text{пл}}^\circ} C_{p,k}^\circ dT + \Delta H_{\text{пл}}^\circ = H_c^\circ(0) + \int_0^{T_{\text{пл}}^\circ} C_{p,a}^\circ dT, \quad (1)$$

откуда следует

$$H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0) = \int_0^{T_{\text{пл}}^\circ} (C_{p,k}^\circ - C_{p,a}^\circ) dT + \Delta H_{\text{пл}}^\circ, \quad (2)$$

где $H_k^\circ(0)$ и $H_c^\circ(0)$ — энталпия полимера 100%-ной кристалличности и полностью стеклообразного при $T=0^\circ\text{K}$; $C_{p,k}$ и $C_{p,a}$ — теплоемкости полимера в кристаллическом и аморфном состояниях, $T_{\text{пл}}^\circ$ и $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ — температура и энталпия плавления полимера 100%-ной кристалличности при $p=101,325 \text{ kPa}$.

Для расчета функции $C_{p,k}^\circ=f(T)$ и $C_{p,a}^\circ=f(T)$ мы использовали метод, основанный на экстраполяции соответствующих экспериментальных данных, полученных для образцов полимеров сравнительно высокой степени кристалличности (таблица). Экстраполяцию графиков $C_p^\circ=f(T)$ проводили исходя из того, что до температуры стеклования теплоемкость полимеров незначительно зависит от степени кристалличности, а между 100 и 300°K теплоемкость цепных полимеров практически линейна [2]. Кроме того, считали, что графическая экстраполяция кривой теплоемкости, экспериментально полученной для жидкости при температурах выше $T_{\text{пл}}^\circ$ (а в ряде случаев и для нескольких переохлажденной жидкости), до температуры стеклования правильно описывает теплоемкость 100%-ного аморфного полимера в высокозластическом состоянии [3] (рисунок).

Экстраполяцию экспериментальных кривых $C_p^\circ=f(T)$ к $T=0$ проводили по уравнениям, представляющим собой сумму функций Дебая и Эйнштейна, причем коэффициенты уравнений были подобраны, исходя из экспериментальных данных. В 14 из 18 случаев расчета термодинамических свойств (таблица) исходили из экспериментальных данных о теплоемкости полимеров в области от 5–20 до 340 – 550°K . Точность измерений во всех случаях 0,2–0,3%.

Большую часть полимеров перед калориметрическими опытами охлаждали от комнатных температур до температуры начала измерений (таблица) со скоростью 1 град/час, с такой же скоростью затем их нагревали в процессе измерений.

Различие энергии Гиббса G° , энталпии H° и энтропии S° полимеров в стеклообразном (с) и кристаллическом (к) состояниях; $p = 101,325 \text{ кПа}$

Полимер	$G_c^\circ(T) - G_k^\circ(T)$, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$			$H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0)$, $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S_c^\circ(0) - S_k^\circ(0)$, $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	Исходные экспериментальные данные *
	0° К	100° К	200° К			
Полиэтилен	6,7	5,1	3,5	6,7	16	$C_p^\circ (\alpha = 87; T = 20-415 \text{ и } \alpha = 48; T = 80-415 [6,7]; \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 8,20; T_{\text{пл}}^\circ = 414 [8]; T_c^\circ = 237 [6]$
Изотактический полипропилен	6,3	5,5	4,7	6,3	8	$C_p^\circ (\alpha = 65 \text{ и } 2-3; T = 84-498) [9]; \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 8,97; T_{\text{пл}}^\circ = 459; T_c^\circ = 260 [8,9]$
Полиэтиленоксид	5,4	4,3	3,2	5,4	11,1	$C_p^\circ (\alpha = 82; T = 13,8-362); \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 9,66; T_{\text{пл}}^\circ = 343; T_c^\circ = 216 [10]$
Полипропиленоксид	4,1	3,3	2,5	4,1	8	$C_p^\circ (\alpha = 91; T = 90-370) [11]; \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 8,37; T_{\text{пл}}^\circ = 340; T_c^\circ = 216 [8]$
Поли-1,3-диоксолан	11,4	8,8	6,2	11,4	26	$C_p^\circ (\alpha = 58; T = 90-390); \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 16,7; T_{\text{пл}}^\circ = 347; T_c^\circ = 209 [12]$
Полидиметилсиликсан	2,7	1,8	—	2,7	8,9	$C_p^\circ (\alpha = 67; 69; T = 8-350); \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 4,54; T_{\text{пл}}^\circ = 246; T_c^\circ = 151 [13]$
Полидиметилсилtrimетилен	4,3	3,3	2,4	4,3	9,6	$C_p^\circ (\alpha = 14; 54; 85; 90; T = 8-335); \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 8,49; T_{\text{пл}}^\circ = 325; T_c^\circ = 207 [14]$
Политетрагидрофуран	6,3	4,8	—	6,3	15,2	$C_p^\circ (\alpha = 54; 57; 64; 65; T = 5-329); \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 11,0; T_{\text{пл}}^\circ = 348; T_c^\circ = 186 [15]$
Цис-полибутидien	7,3	4,9	—	7,3	24,0	$C_p^\circ (\alpha = 45 \text{ (оценка авторов); } T = 20-310) [16]; \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 9,20; T_{\text{пл}}^\circ = 279; T_c^\circ = 165 [8,16]$
Натуральный каучук	1,8	1,5	1,2	1,8	3,1	$C_p^\circ (\alpha = 0 \text{ и } 25; T = 14-320) [17]; \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 4,39; T_{\text{пл}}^\circ = 304; T_c^\circ = 199 [17,18]$
Полигликолид	11,7	10,0	8,3	11,7	17,0	$C_p^\circ (\alpha = 26; 43; 47; 50; 67; T = 13,8-550); \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 23,5; T_{\text{пл}}^\circ = 504; T_c^\circ = 318 [19]$

П р о д о л ж е н и е т а б л и ц ы

Полимер	$\frac{G_C^\circ(T) - G_K^\circ(T)}{\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}}$			$\frac{H_C^\circ(0) - H_K^\circ(0)}{\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}}$	$\frac{S_C^\circ(0) - S_K^\circ(0)}{\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}}$	Исходные экспериментальные данные *
	0° К	100° К	200° К			
Транс-полипентенамер	5,6	4,3	—	5,6	13,3	$C_p^\circ (\alpha = 34; 39; 40; 50; T = 0-325); \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 8,93; T_{\text{пл}}^\circ = 310; T_c^\circ = 175$ [20]
Цис-полипентенамер	2,9	1,8	—	2,9	10,4	$C_p^\circ (\alpha = 0; T = 0-325); \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 5,2; T_{\text{пл}}^\circ = 232; T_c^\circ = 156$ [20]
Поли- ϵ -капролактон	10,0	7,7	5,3	10,0	23,4	$C_p^\circ (\alpha = 75; 77; T = 13,8-350); \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 16,2; T_{\text{пл}}^\circ = 337; T_c^\circ = 209$ [21]
Поли-4,3-диоксепан	7,8	5,7		7,8	20,5	$C_p^\circ (\alpha = 50; T = 80-360); \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 14,3; T_{\text{пл}}^\circ = 296; T_c^\circ = 189$ [22]
Поли- β -пропиолактон	4,9	3,9	2,9	4,9	10,0 **	$C_p^\circ (\alpha = 79; T = 13-400); \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 10,2; T_{\text{пл}}^\circ = 366; T_c^\circ = 245$ (данные авторов)
Полиоктенилен	12,4	8,9	5,3	12,4	35,3 **	$C_p^\circ (\alpha = 37; T = 8-330); \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 16,8; T_{\text{пл}}^\circ = 308; T_c^\circ = 180$ (данные авторов)
Поли-4-метилциклогексен	4,8	3,1	1,4	4,8	16,9 **	$C_p^\circ (\alpha = 26; 29; 6-323); \Delta H_{\text{пл}}^\circ = 8; 30; T_{\text{пл}}^\circ = 256; T_c^\circ = 198$ (данные авторов)

* C_p° — теплоемкость в области температуры, указанной в скобках (°К), для степени кристалличности α , %; $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ (кДж·моль⁻¹) и $T_{\text{пл}}^\circ$ (°К) — энталпия и температура плавления при $\alpha=100\%$; T_c° (°К) — температура стеклования.

** Вычислено авторами, как описано в работе [3].

В некоторых случаях величины $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ для полимеров 100%-ной кристалличности были известны, а в других — мы вычисляли эти величины, исходя из пропорциональности энталпии плавления данного образца полимера степени кристалличности α *.

Величину α определяли по отношению ΔC_p° для данного образца полимера к ΔC_p° полностью аморфного полимера, где ΔC_p° — увеличение теплоемкости при расстекловании, приравняв указанное отношение к величине $1-\alpha$ [2].

По полученным значениям разности энталпии стекла и кристаллов, а также нулевой энтропии стекла [1] вычислили соответствующие разности

* Образцы одного и того же полимера с разными значениями α получали кристаллизацией их всегда вблизи $T_{\text{пл}}^\circ$ непосредственно в калориметре с одинаковой скоростью, но для разных образцов кристаллизация длилась разное время. Поэтому полагаем, что в отношении несовершенства кристаллической структуры эти образцы были одинаковыми.

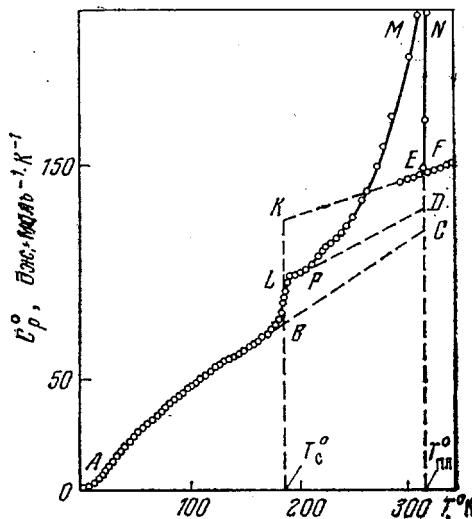
энергии Гиббса для области температур $0-T_c^\circ$

$$G_c^\circ(T) - G_k^\circ(T) = H_c^\circ(T) - H_k^\circ(T) - T[S_c^\circ(T) - S_k^\circ(T)] \quad (3)$$

$$H_c^\circ(T) - H_k^\circ(T) = H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0) + \int_0^T (C_{p,c}^\circ - C_{p,k}^\circ) dT \quad (4)$$

$$S_c^\circ(T) - S_k^\circ(T) = S_c^\circ(0) - S_k^\circ(0) + \int_0^T (C_{p,c}^\circ - C_{p,k}^\circ) d \ln T \quad (5)$$

Как упомянуто выше, от 0°K до T_c° имеем $C_{p,c}^\circ = C_{p,k}^\circ$, чему соответствуют калориметрические данные авторов для теплоемкости описанных в



Теплоемкость политетрагидрофурана:

ABC — кристаллический; *AB* — стеклообразный; *KE* — высококристаллический; *EF* — жидкий; *PMNE* — кажущаяся теплоемкость в интервале плавления; экспериментальные точки кривой *AB* получены для образцов с кристалличностью: 54; 57; 64 и 65%; точки кривой *BLPD* — для образца полимера 65%-ной кристалличности

настоящей работе полимеров разной степени кристалличности. Следовательно, для области $0-T_c^\circ$ интегралы в уравнениях (4) и (5) практически превращаются в нуль. Таким образом для этой области получаем

$$G_c^\circ(T) - G_k^\circ(T) = H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0) - T[S_c^\circ(0) - S_k^\circ(0)] \quad (6)$$

Результаты расчетов по уравнению (6), а также использованные калориметрические данные и ссылки на оригинальные экспериментальные работы приведены в таблице. Ошибки расчета разностей энталпии и энергии Гиббса по оценке составляют $\sim 10\%$ соответствующей величины. Для сравнительной оценки самих величин указанных разностей можно, например, указать на то, что для различных полимеров величины $S_c^\circ(0) - S_k^\circ(0)$ и $H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0)$ составляют от 10 до 90% соответствующих величин $\Delta S_{пл}^\circ$ и $\Delta H_{пл}^\circ$ ($\Delta S_{пл}^\circ = \Delta H_{пл}^\circ / T_{пл}^\circ$).

На основании результатов работы [4] можно полагать, что на рассчитанные различия энталпии и энергии Гиббса стекла и кристаллов изученных полимеров мало повлиял возможный эффект некоторой «закалки» стеклообразного состояния. А именно, как следует из работы [4], полный «отжиг» (выдерживание при температурах на 10°K ниже T_c° до

прекращения выделения теплоты) «закаленных» образцов ряда полимеров связан с выделением теплоты до нескольких сот Джоулей на массу повторяющегося звена, что более чем на порядок меньше, чем разность $H_c^\circ(T) - H_g^\circ(T)$. В качестве оценки можно, вероятно, считать, что вычисленные разности термодинамических величин стеклообразного и кристаллического состояний полимеров варьируют с изменением степени закалки стеклообразного полимера (предыстории его) не больше чем в пределах 10 %.

В связи с оценкой эффекта закалки интересно также заметить, что, как показано в работе [5], увеличение скорости охлаждения полигексена-1 от $4 \cdot 10^{-5}$ до $7 \cdot 10^{-2}$ град/сек $^{-1}$, начиная от 225°K , вызывает повышение температуры расстеклования его в калориметрическом опыте только на 2°K — от $213,5 \pm 1^\circ$ до $215,5 \pm 1^\circ\text{K}$.

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

Поступила в редакцию
10 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Докл. АН СССР, 237, 641, 1977.
2. Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976, стр. 127.
3. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Высокомолек. соед., B18, 416, 1976.
4. S. E. B. Petrie, J. Macromolec. Sci., B12, 225, 1976.
5. J. Bourdarriat, A. Berton, Polymer, 14, 167, 1973.
6. B. Wunderlich, J. Chem. Phys., 37, 1203, 1962.
7. E. Passaglia, H. K. Kevorkian, J. Appl. Polymer Sci., 7, 119, 1963.
8. Б. Вундерлих, Физика макромолекул, «Мир», 1976, стр. 446.
9. E. Passaglia, H. K. Kevorkian, J. Appl. Phys., 34, 90, 1963.
10. Б. В. Лебедев, А. А. Евстропов, В. И. Белов, Межвузовский сб. Термодинамика органических соединений, Горький, 1977, вып. 6, стр. 3.
11. R. H. Beaumont, G. Clegg, G. Gee, J. B. M. Herbert, D. J. Marks, R. C. Roberts, D. Sims, Polymer, 7, 401, 1966.
12. G. A. Clegg, T. P. Melia, Polymer, 10, 912, 1969.
13. Б. В. Лебедев, Н. Н. Мухина, Т. Г. Кулагина, Высокомолек. соед., A20, 1297, 1978.
14. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Н. К. Лебедев, Н. В. Ушаков, Докл. АН СССР, 239, 1140, 1978.
15. Б. В. Лебедев, В. Я. Литягов, Высокомолек. соед., A19, 2238, 1977.
16. F. S. Dainton, D. M. Evans, F. E. Hoare, T. P. Melia, Polymer, 3, 263, 1962.
17. N. Bekkedahl, H. Matheson, J. Res. Nat. Bur. Standards, 15, 503, 1935.
18. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 125.
19. Б. В. Лебедев, А. А. Евстропов, Е. Г. Кипарисова, Е. Б. Людег, Г. С. Санина, Докл. АН СССР, 236, 669, 1977.
20. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. Я. Литягов, Докл. АН СССР, 237, 877, 1977.
21. Б. В. Лебедев, А. А. Евстропов, Е. Г. Кипарисова, В. И. Белов, Высокомолек. соед., A20, 29, 1978.
22. W. K. Busfield, R. M. Lee, Makromolek. Chem., 169, 199, 1973.

THE DIFFERENCES OF ENTHALPY AND GIBBS ENERGY IN GLASSY AND CRYSTALLINE STATE OF A NUMBER OF POLYMERS

Rabinovitsh I. B., Lebedev B. V.

Summary

For a number of polymers, basing on published and own data about the thermal dependence of heat capacity, melting temperature (T_m°) and enthalpy (ΔH_m°), the difference of zero-enthalpies $\Delta H_{gc}^\circ = H_g^\circ - H_c^\circ$ in the glassy and crystalline state is estimated. Using the values ΔH_{gc}° and zero-entropy $S_g^\circ(0)$ of glassy polymers, the corresponding differences of Gibbs energy $\Delta G_{gc}^\circ = G_g^\circ(T) - G_c^\circ(T)$ are calculated within the temperature range from 0°K to the glass-transition temperature T_g° . For different polymers the values $\Delta G_{gc}^\circ(0)$ are within $2\text{--}12$ kilojoule-mole $^{-1}$; the values $\Delta G_{gc}^\circ(0)$ decrease approximately twice with the increase of T from 0°K to T_g° . The differences of the enthalpy and Gibbs energy of glassy and crystalline polymers are determined mainly with the difference of structure and properties namely of these states but the role of quenching of glassy polymer is comparatively small.