

УДК 541.64.536.7

## ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИДА В ОБЛАСТИ 0 - 470 К<sup>1</sup>

© 1995 г. Б. В. Лебедев, Т. Г. Кулагина, Н. Н. Смирнова, Т. А. Быкова,  
В. Г. Васильев, Д. Ф. Гришин

Научно-исследовательский институт химии  
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского  
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 12.12.94 г.

Методами адиабатической вакуумной и динамической калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости  $C_p^0$ , температуры и энタルпии физических превращений образцов поливинилиденхлорида, полученных полимеризацией винилиденхлорида под влиянием радикального инициатора, смеси последнего с триизобутилбором и координационно-радикального инициатора в области 5 - 470 К. По полученным данным вычислены термодинамические функции полимера –  $C_p^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(0)$ ,  $S^0(T)$ ,  $G^0(T) - H^0(0)$  для области 0 - 450 К; оценена его конфигурационная энтропия  $S_k^0$ , уточнена температура стеклования  $T_c^0$ . Рассчитаны термодинамические параметры процесса полимеризации –  $\Delta H_n^0$ ,  $\Delta S_n^0$ ,  $\Delta G_n^0$ , оценены верхние предельные температуры этого процесса  $T_{\text{пред}}^0$  и возможные термодинамически равновесные концентрации мономера в полимере.

ПВДХ имеет сравнительно широкое техническое применение [1], но несмотря на это, его термодинамические свойства изучены недостаточно. В работах [2, 3] опубликованы результаты измерений температурной зависимости теплоемкости в области 57 - 300 К, которые при  $T > 200$  К не согласуются между собой. Вундерлихом и сотр. [4] опубликованы расчеты изохорной  $C_v$  и изобарной  $C_p^0$  теплоемкостей, а также скелетный и колебательный вклады в теплоемкость ПВДХ для области 0 - 1000 К, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными [2] при 50 - 230 К. Однако точных экспериментально измеренных данных о  $C_p^0$  полимера в области 0 - 50 К нет, а при  $T > 300$  К теплоемкость ПВДХ вообще не изучалась. Таким образом, все расчеты термодинамических функций и особенно абсолютных значений энтропии  $S^0(T)$  полимера следует считать лишь приближенной оценкой. Например, измеренные значения  $C_p^0$  ПВДХ в данной работе отличаются от вычисленных по уравнениям экстраполяции при 25 К на 50%. Вызывают сомнение даже опубликованные в ряде работ [2, 3, 5] данные о температуре стеклования полимера.

Цель настоящей работы – изучение температурной зависимости теплоемкости, температур и

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-05368).

энталпий физических превращений образцов ПВДХ, полученных полимеризацией ВДХ под влиянием радикального инициатора, смеси последнего с элементоорганической добавкой и координационно-радикального инициатора в области 5 - 470 К, расчет по экспериментальным данным о  $C_p^0 = f(T)$  термодинамических функций для области 0 - 450 К, а также термодинамических параметров полимеризации ВДХ –  $\Delta H_n^0$ ,  $\Delta S_n^0$ ,  $\Delta G_n^0$  при стандартном давлении, оценка верхней предельной температуры полимеризации  $T_b^0$ , сравнение термодинамических свойств образцов ПВДХ, полученных под влиянием указанных выше инициаторов, с целью выявления их возможного влияния на свойства ПВДХ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПВДХ получали полимеризацией тщательно очищенного ВДХ в среде мономера (полимер не растворим в мономере и в процессе образования выпадает в осадок) под влиянием ДАК, эквимольной смеси ДАК и триизобутилбора (ТББ), а также *трит*-бутилперокситриэтилолова (ТБПО) и ТББ. Полученные таким образом полимеры обозначены как ПВДХ-1, ПВДХ-2 и ПВДХ-3 соответственно. Синтез ПВДХ-1 проводили при 313 К, ПВДХ-2 и ПВДХ-3 – при 303 К при концентрации инициаторов, равной 0.1 мол. %

от исходного количества мономера. Методика синтеза подробно описана в работах [6, 7]. Полимеры отфильтровывали и промывали *n*-гексаном с целью удаления инициатора и остатков мономера, а затем высушивали в вакууме при 300 К до постоянной массы. Полимеры представляли собой белые сыпучие порошки. Анализ на содержание хлора в образцах ПВДХ дал следующие результаты: 73.85 мас. % для ПВДХ-1, 72.8 мас. % для ПВДХ-2 и 73.10 мас. % для ПВДХ-3; расчет по формуле повторяющегося звена полимера дает 73.14 мас. %. По данным РСА (прибор ДРОН-2.0) все образцы частично кристалличны. Все полученные образцы полимера не растворимы в ТГФ, ДМСО, ДМФА, хлороформе, диоксане.

Для изменения теплоемкости, температур и энталпий физических превращений в области 5 - 340 К использовали адиабатические вакуумные калориметры – полностью автоматизированный ТАУ-1 и полуавтоматизированный УУНТ, а в области 220 - 470 К – термоаналитический комплекс АДКТГМ – динамический калориметр, работающий по принципу тройного теплового моста [8].

Конструкция и методика работы ТАУ-1 описаны в работах [9, 10]. Отметим лишь, что все измерения управляются компьютерно-измерительной системой, включающей ЭВМ, аналого-цифровой и цифро-анalogовый преобразователи, а также коммутатор напряжений. Калориметрическая ампула – тонкостенный цилиндрический сосуд из нержавеющей стали объемом  $1.5 \times 10^{-6} \text{ м}^3$  и массой  $2.06 \times 10^{-3} \text{ кг}$ . Температура измеряется железо-родиевым термометром сопротивления ( $R_0 = 100 \Omega$ ). Разность температур между ампулой и адиабатической оболочкой контролируется четырехспайной медь-железо-хромелевой термопарой. Чувствительность термометрической схемы  $1 \times 10^{-3} \text{ К}$ , аналого-цифрового преобразователя 0.1 мкВ. Быстродействие компьютерно-измерительной системы – 10 измерений в секунду. Калориметр прокалиброван электрическим током, теплоемкость пустой калориметрической ампулы плавно изменяется от 0.0045 до 1.465 Дж/К при изменении температуры от 5 до 340 К. Погрешность измерения теплоемкости от 2% при гелиевых температурах до 0.4% при повышении температуры до 40 К и 0.2% в области 40 - 340 К. Метрологические характеристики калориметра проверены измерением теплоемкости меди особой чистоты, эталонных бензойной кислоты и синтетического лейко-сапфира. В результате установлено, что в интервале 5 - 9 К погрешность измерений  $C_p^0$  около 1.5%, а при более высоких температурах приблизительно 0.2%.

Конструкция и методика работы УУНТ, результаты его калибровки и поверок опубликованы в работе [11]. Используемый калориметр, методики измерений и обработки результатов поз-

воляют получать теплоемкость  $C_p^0$  веществ в твердом и жидким состояниях в интервале 7 - 30 К и погрешностью 1%, а в области 30 - 330 К – 0.2%, измерять температуру фазовых переходов с точностью до 0.01 К в соответствии с температурной шкалой МПТШ-90.

Конструкция и методика работы АДКТГМ опубликованы в работе [12]. Погрешность измерения  $C_p^0$  от 1 до 4%. Однако, поскольку в интервале 160 - 300 К теплоемкость веществ измеряется в адиабатическом вакуумном калориметре (ТАУ-1 или УУНТ) с погрешностью 0.2%, а условия измерения ее в динамическом калориметре подобраны так, чтобы результаты измерений  $C_p^0$  на обоих калориметрах совпадали в указанном интервале температуры, полагаем, что погрешность  $C_p^0$ , измеренной в АДКТГМ, во всей области измерений не ниже 0.5 - 1.0%.

Теплоемкость ПВДХ-1 и ПВДХ-2 измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре УУНТ в области 8 - 318 и 8.2 - 330 К соответственно, а ПВДХ-3 – в адиабатическом вакуумном калориметре ТАУ-1 в области 7 - 340 К. Для ПВДХ-1 в 10 сериях, отражающих последовательность измерений, получено 108 экспериментальных значений  $C_p^0$ , ПВДХ-2 в 15 сериях – 96 и ПВДХ-3 в 14 сериях – 117. В калориметрическую ампулу помещали соответственно  $5.8313 \times 10^{-3} \text{ кг}$  ПВДХ-1,  $6.025 \times 10^{-3} \text{ кг}$  ПВДХ-2 и  $0.4101 \times 10^{-3} \text{ кг}$  ПВДХ-3. Во всех случаях теплоемкость образца полимера составляла 35% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом в области от 8 до 80 К и 50% в области от 80 до 300 К. Усреднение экспериментальных точек проводили на ЭВМ. Среднеквадратичное отклонение  $C_p^0$  от соответствующих усредняющих кривых для каждого образца полимера составляло приблизительно  $\pm 0.4\%$  в интервале 6 - 50 К и  $\pm 0.04\%$  в области 50 - 340 К. Усредняющие кривые  $C_p^0 = f(T)$  для всех образцов ПВДХ приведены на рис. 1.

Результаты измерений теплоемкости всех трех образцов ПВДХ в области 300 - 470 К в динамическом калориметре представлены на рис. 2. В калориметрическую ампулу помещали  $0.731 \times 10^{-3} \text{ кг}$  ПВДХ-1,  $0.694 \times 10^{-3} \text{ кг}$  ПВДХ-2 и  $0.628 \times 10^{-3} \text{ кг}$  ПВДХ-3. Измерения  $C_p^0$  проводили при скорости нагревания ампулы с веществом 0.03 град/с.

Полагая, что сравнительно резкое увеличение теплоемкости всех трех образцов ПВДХ при изменении температуры от 410 до 450 К обусловлено расстеклованием аморфной части полимера, графически (рис. 2) определяли соответствующее увеличение теплоемкости при температурах расстекловования  $\Delta C_p^0(\alpha)$ . Для ПВДХ-1  $\Delta C_p^0(\alpha) = 12.0 \text{ Дж/(моль К)}$

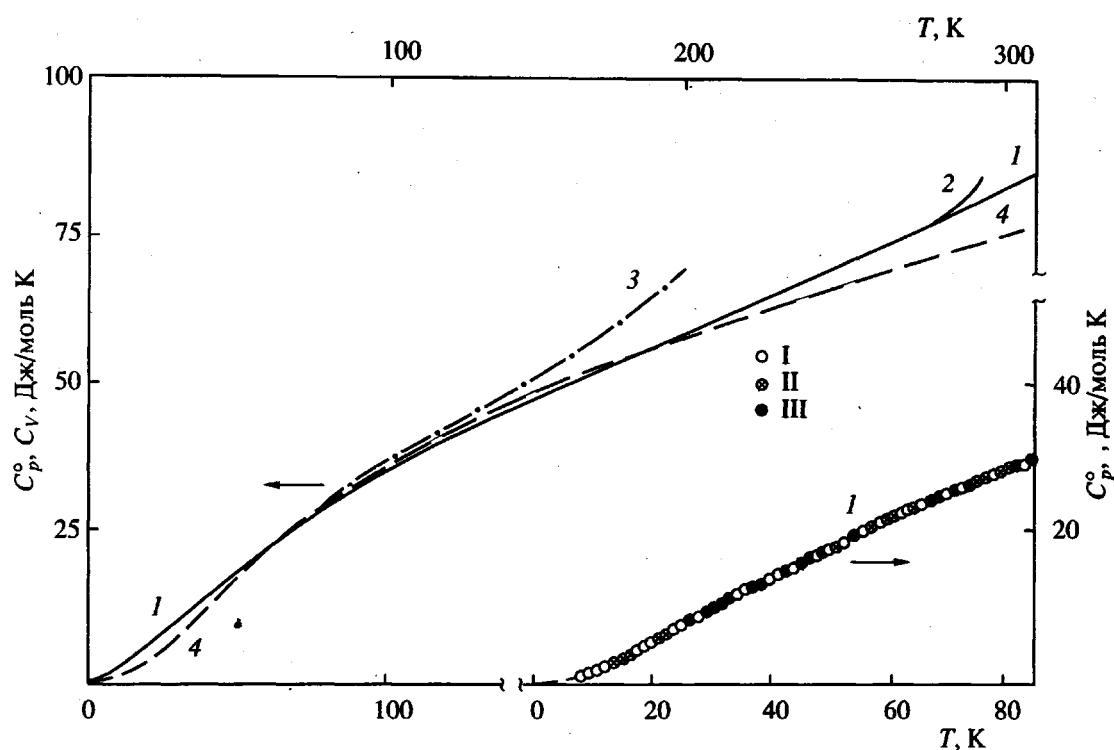


Рис. 1. Теплоемкость ПВДХ при низких и средних температурах: 1 – теплоемкость  $C_p^0$  образцов ПВДХ-1 (I), ПВДХ-2 (II) и ПВДХ-3 (III) – результаты данной работы; 2 – теплоемкость по данным работ [2], 3 – по данным работ [3], 4 – теплоемкость  $C_v^0$  по данным работы [4].

(отрезок  $BD$ ), ПВДХ-2 – 11.5 (отрезок  $B'D'$ ) и ПВДХ-3 19.5 (отрезок  $B''D''$ ). Полное увеличение теплоемкости полимера в аморфном состоянии ( $\alpha = 0$ )  $\Delta C_p^0(\alpha = 0)$  оценивали по Вундерлиху [13],

исходя из того, что повторяющееся звено ПВДХ состоит из двух “бусинок”, а увеличение теплоемкости при расстекловании линейных полимеров составляет  $11.5 \pm 1.7$  Дж/(моль “бусинок” К). Получилось, что  $\Delta C_p^0(\alpha = 0) = 23.0 \pm 3.5$  Дж/(моль К). Степень кристалличности вычисляли по уравнению [14]

$$\alpha = 100 \{1 - \Delta C_p^0(\alpha) / \Delta C_p^0(\alpha = 0)\} \quad (1)$$

Подставив в выражение (1) значения соответствующих величин, получили для ПВДХ-1  $\alpha = 48\%$ , ПВДХ-2 – 50% и ПВДХ-3 – 15%. Полагаем, что погрешность этих оценок составляет  $\pm 5\%$ . Таким образом, можно считать, что степень кристалличности образцов ПВДХ-1 и ПВДХ-2 одинакова и составляет  $50 \pm 5\%$ , а ПВДХ-3 –  $15 \pm 5\%$ .

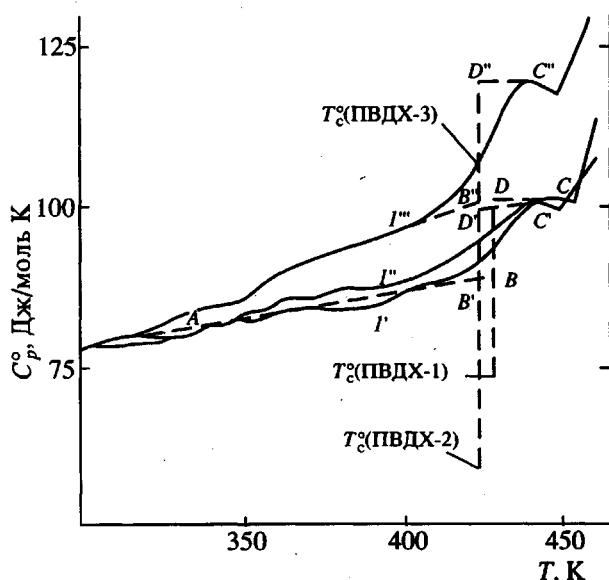


Рис. 2. Теплоемкость ПВДХ при повышенных температурах: I' – ПВДХ-1, I'' – ПВДХ-2 и I''' – ПВДХ-3. АВ – полностью кристаллический. Пояснения в тексте.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Теплоемкость

На рис. 1 и 2 представлены все данные о температурной зависимости теплоемкости ПВДХ, опубликованные до настоящего времени, в том числе и результаты, полученные в настоящей работе. Теплоемкость образцов ПВДХ-1, ПВДХ-2 и ПВДХ-3 в области 8 – 315 К совпадает в пределах погрешности измерений (рис. 1, кривая 1). Да-

ле до 350 К сохраняется равенство теплоемкостей лишь ПВДХ-1 и ПВДХ-2 (рис. 2, кривые 1 и 1'), а  $C_p^0$  ПВДХ-3 всюду больше (кривая 1''). Начиная с 350 К, теплоемкости всех образцов различаются, причем  $C_p^0$  ПВДХ-1 <  $C_p^0$  ПВДХ-2 <  $C_p^0$  ПВДХ-3. В интервале 350 - 450 К на  $C_p^0 = f(T)$  образцов ПВДХ имеется аномалия в виде размытых максимумов теплоемкости, а в интервале от 420 до 435 - 450 К  $C_p^0$  всех образцов полимеров резко увеличивается, после этого она выходит на некоторые максимальные значения (точки С, С', С''), а затем, после небольшого понижения, вновь очень резко возрастает. Такой характер изменения  $C_p^0 = f(T)$ , по-видимому, связан с релаксационными переходами в ПВДХ, подобными тем, которые выявлены Г.М. Бартеневым и сотр. [15, 16] у ПВДХ [15] и других полимеров [16]. Аномалии  $C_p^0 = f(T)$  в интервале 350 - 400 К, возможно, обусловлены переходом  $\alpha_1$ , связанным с появлением сегментальной подвижности, а рост теплоемкости в интервале 435 - 450 К - с  $\alpha$ -переходом - расстеклованием аморфной части изученных образцов ПВДХ. Резкое увеличение и разрыв  $C_p^0 = f(T)$  при  $T > 450$  К скорее всего вызван началом термической деструкции полимера.

Б.В. Лебедевым и соавт. [2], а также И.В. Сочавой [3] опубликованы результаты измерений  $C_p^0$  ПВДХ в области 58 - 300 К и 50 - 200 К соответственно. Теплоемкость суспензионного образца ПВДХ 40%-ной кристалличности, изученная в адиабатическом вакуумном калориметре авторами работы [2], практически всюду хорошо согласуется с результатами данной работы (рис. 1, кривые 1 и 2) и лишь в интервале 260 - 300 К они различаются, причем разница  $C_p^0$  при 300 К достигает ~7%. Авторы работы [2] связывали излом на кривой  $C_p^0 = f(T)$  полимера при 262 К (сравнительно быстрый последующий рост  $C_p^0 = f(T)$ ) с начинающимся расстеклованием. Данные о  $C_p^0$  И.В. Сочавы [3] согласуются с результатами работы [2] и настоящей работы в интервале 60 - 130 К, а далее с повышением температуры различия между кривыми 1, 2 и 3 возрастают и при 200 К достигают 20%. В работе [3] предполагалось, что более быстрый рост  $C_p^0$  при  $T > 130$  К вызван начинающимся расстеклованием исследуемого образца полимера. Анализ действительных причин этих расхождений затруднен тем, что в работе [3] не приведено никаких сведений, характеризующих изученный образец ПВДХ и методику измерений  $C_p^0$ .

Вундерлих и сотр. [4], используя результаты экспериментальных измерений  $C_p^0$  ПВДХ для интервала 70 - 100 К [2, 3], подобрали значения характеристических температур  $\theta_1 = 308$  и  $\theta_2 = 119$  К для двухпараметровой функции теплоемкости В.В. Тарасова [17] и вычислили вклад скелетных колебаний макромолекул ПВДХ  $C_{v,c}$  в изохорную теплоемкость  $C_v$  полимера для области температуры 0 - 1000 К. По спектральным данным о частотах колебаний атомов и атомных групп авторы вычислили колебательный вклад в теплоемкость  $C_{v,k}$  для той же области температур. Суммировав оба вклада, они получили значения изохорной теплоемкости  $C_v$  ПВДХ;  $C_v = f(T)$  представлена также на рис. 1 (кривая 4). Видно, что в области 50 - 200 К  $C_p^0$  и  $C_v$  сравнительно близки, что связано, по-видимому, с относительно небольшим вкладом в теплоемкость атомных колебаний. При  $T > 200$  К кривые 1 и 2 расходятся, причем  $C_p^0 = f(T)$  лежит выше  $C_v = f(T)$ . Известно, что разность  $C_p^0 - C_v$  представляет собой вклад работы расширения в  $C_p^0$ , причем для твердых и жидких тел различия между  $C_p^0$  и  $C_v$  достигают иногда 30% [18]. Для расчета этой разности используют строгое термодинамическое соотношение [19]

$$C_p^0 - C_v = (\alpha^2 / \kappa) TV, \quad (2)$$

где  $\alpha$  и  $\kappa$  - термические коэффициенты расширения и изотермического сжатия соответственно,  $V$  - мольный объем. Однако для расчетов  $C_p^0 - C_v$  полимеров чаще используется приближенное соотношение Нернста-Линдемана [4, 18]

$$C_p^0 - C_v = A_0 / T_{\text{пп}}^0 (C_p^0)^2 T \quad (3)$$

или, приравняв  $A_0 / T_{\text{пп}}^0 = A$ , в иной форме  $C_p^0 - C_v = A(C_p^0)^2 T$ , где  $A_0$  и  $A$  - постоянные, а  $T_{\text{пп}}^0$  - температура плавления.

По значениям  $C_p^0$  и  $C_v$  для 300 К [2, 4] мы определили  $A = 1.97 \times 10^{-6}$  К/(Дж моль), которую можно использовать для вычислений  $C_p^0$  по  $C_v$  и, наоборот,  $C_v$  по  $C_p^0$ . Отметим, что оценка  $A_0$ , сделанная в работе [4], приводит в результате расчета  $C_p^0$  по  $C_v$  к значениям, не согласующимся с экспериментальными данными о  $C_p^0$ . По данным о  $C_p^0$  настоящей работы и  $C_v$  работы [4] возможна оценка значений величины  $\gamma = C_p^0 / C_v$ , входящей в важнейшие соотношения классической термодинамики [19, 20]. По нашим данным и данным

работы [4]  $\gamma$  изменяется от 1.01 при 200 К до 1.05 при 300 К.

Следует отметить, что при проведении полимеризации ВДХ в одних и тех же физических условиях (среда, температура, давление, одна и та же концентрация инициаторов по отношению к массе исходного мономера) степень кристалличности образцов зависела от типа инициатора. Образующиеся в присутствии ДАК и смеси ДАК с ТББ ПВДХ-1 и ПВДХ-2 имеют приблизительно одну и ту же степень кристалличности ( $\alpha = 50\%$ ). Степень кристалличности ПВДХ-3, образующегося под действием координационно-радикального инициатора ТББ-ТБПО, в ~3 - 5 раз меньше, чем  $\alpha$  ПВДХ-1 и ПВДХ-2. По-видимому, именно этим обусловлено различие термодинамических свойств ПВДХ-1, ПВДХ-2 и ПВДХ-3.

Интересно, что в работе [21] выявлен факт зависимости  $C_p^0$  ПЭ от  $\alpha$  в области очень низких температур (при  $T < 25$  К). Для ПВДХ, несмотря на большое различие степеней кристалличности образцов (ПВДХ-1, ПВДХ-2 и ПВДХ-3), их теплоемкости при  $T < 25$  К совпадают в пределах погрешности измерений. В остальном  $C_p^0 = f(T)$  изученных образцов ПВДХ не имеет каких-либо особенностей:  $C_p^0$  плавно увеличивается с повышением температуры вплоть до 315 К.

#### *Параметры стеклования и стеклообразного состояния*

Известно, что стеклование полимеров всегда четко проявляется на кривых  $C_p^0 = f(T)$  [22]. Ранее отмечалось, что расстеклование ПВДХ происходит при  $T \sim 200$  К [3]; в работе [2] увеличение скорости изменения  $C_p^0$  от  $T$  при 262 К приняли за начинающееся расстеклование; Лазуркин [3, 5] по термомеханическим измерениям ПВДХ предложил  $T_c^0 = 258$  К. Однако проведенные нами при выполнении данной работы тщательные измерения  $C_p^0 = f(T)$  трех образцов ПВДХ не выявили каких-либо особенностей зависимости  $C_p^0 = f(T)$  в области температуры от 200 до 300 К. Однако в интервале 420 - 450 К кривые  $C_p^0 = f(T)$  для всех изученных образцов ПВДХ представляют собой типичные зависимости,  $C_p^0$  от  $T$  при расстекловании. Температурные интервалы стеклования  $\Delta T_c^0$  найдены графически (рис. 2): для ПВДХ-1 420 - 450 К, ПВДХ-2 420 - 450 К и ПВДХ-3 410 - 435 К. Температуры стеклования  $T_c^0$ , определенные графически по излому зависимостей  $S^0(T) = f(T)$  (метод Алфорда и Дола [23]) составляют для ПВДХ-1 430 К,

ПВДХ-2 425 К и ПВДХ-3 426 К. Некоторое увеличение  $T_c^0$  при повышении степени кристалличности образцов ПВДХ связано, по-видимому, с известным эффектом армирования стекла кристаллами, затрудняющим расстеклование. При экстраполяции зависимости  $T_c^0$  от  $\alpha$  получается, что  $T_c^0$  полностью аморфного полимера ( $\alpha = 0$ ) составляет 424 К. Увеличение теплоемкости при расстекловании полностью аморфного ПВДХ, вычисленное по Вундерлиху [13],  $\Delta C_p^0(\alpha = 0) = 23.0 \pm 3.5$  Дж/моль К. Полученное значение использовали для оценки конфигурационной энтропии стекла по формуле, предложенной Адамом и Гиббсом [24]

$$S_k^0 = \int_{T_2^0}^{T_c^0} \Delta C_p^0(\alpha = 0) d \ln T, \quad (4)$$

где  $T_2^0$  – температура Кауцмана ( $T_c^0/T_2^0 = 1.29$ ). Используя величину  $T_2^0 = 329$  К, и подставив в уравнение (4) значения  $T_c^0$  и  $\Delta C_p^0(\alpha = 0)$ , получим  $S_k^0 = 6 \pm 1$  Дж/моль К. Согласно работе [24], конфигурационная энтропия близка или даже равна остаточной (нулевой) энтропии стеклообразного полимера  $S^0(0, K)$ . На этом основании мы приняли, что  $S_k^0 \approx S^0(0, K)$ , и эту величину затем использовали в расчетах абсолютной энтропии  $S^0(T)$ .

#### *Термодинамические функции*

Для расчета термодинамических функций (табл. 1) температурную зависимость теплоемкости  $C_p^0$  ПВДХ (рис. 1, кривая I) экстраполировали от 8 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T) \quad (5)$$

Здесь  $D$  – символ функции теплоемкости Дебая, а  $n$  и  $\theta_D$  – специально подобранные параметры 1.23 и 80.14 К соответственно. С этими параметрами уравнение (5) описывает экспериментальные значения теплоемкости полимера в интервале 8 - 15 К с погрешностью около 1.5%. При расчете функций принимали, что при  $T < 5$  К оно воспроизводит значения  $C_p^0$  с той же погрешностью. Расчет функций проводили по формулам

$$H^0(T) - H^0(0) = \int_0^T C_p^0(T) dT \quad (6)$$

$$S^0(T) = S^0(0) + \int_0^T C_p^0(T) d \ln T \quad (7)$$

$$G^0(T) - H^0(0) = [H^0(T) - H^0(0)] - TS^0(T), \quad (8)$$

Таблица 1. Термодинамические функции ПВДХ (в расчете на 1 моль повторяющегося звена  $C_2H_2Cl_2$ ) с  $M = 96.944$  г/моль при  $p = 101.325$  кПа

$T, K$	$C_p^0, \text{Дж/моль К}$	$H^0(T) - H^0(0), \text{кДж/моль}$	$S^0(T), \text{Дж/моль К}$	$-[G^0(T) - H^0(0)], \text{кДж/моль}$
Кристаллическое состояние				
5	0.194	0.00025	0.06597	0.00008
10	1.432	0.00377	0.5037	0.00127
15	3.411	0.01566	1.440	0.00594
20	5.600	0.03818	2.720	0.01622
25	7.907	0.07204	4.221	0.03349
30	9.841	0.1165	5.837	0.05861
40	13.63	0.2332	9.168	0.1335
50	17.62	0.3894	12.64	0.2425
100	35.42	1.739	30.62	1.323
150	47.85	3.832	47.43	3.282
200	58.45	6.480	62.59	6.038
250	68.40	9.653	76.71	9.525
298.15	77.50	13.19	89.64	13.53
300	78.00	13.34	90.12	13.70
350	82.50	17.37	102.5	18.52
400	85.50	21.57	113.7	23.93
450	89.00	25.94	124.0	29.89
Стеклообразное состояние				
0	0	0	6	0
5	0.194	0.00025	6.1	0.0300
10	1.432	0.00377	6.5	0.0615
15	3.411	0.01566	7.4	0.0960
20	5.600	0.03818	8.7	0.1362
25	7.907	0.07204	10.6	0.1935
30	9.841	0.1165	11.8	0.2327
40	13.63	0.2332	15.2	0.3736
50	17.62	0.3894	18.6	0.5426
100	35.42	1.739	36.6	1.923
150	47.85	3.832	53.43	4.182
200	58.45	6.480	68.59	7.238
250	68.40	9.653	82.71	11.02
298.15	77.50	13.19	95.64	15.32
300	78.00	13.34	96.12	15.50
350	86.00	17.44	109.7	20.95
400	96.50	22.06	121.1	26.38
424	104.0	24.55	127.1	29.34
Высокоэластическое состояние				
424	127.0	24.55	127.1	29.34
450	132.0	27.92	134.8	32.74

где  $C_p^0(T)$  – температурные зависимости теплоемкости ПВДХ в аморфном и кристаллическом состояниях (рис. 1 и 2, кривые 1,  $I''$  и 1,  $AB$ ). Вычисления энталпий и энтропий выполнены на ЭВМ численным интегрированием соответствующих зависимостей  $C_p^0 = f(T)$  и  $C_p^0 = f(\ln T)$ . Полученные результаты могут быть рекомендованы в качестве значений теплоемкости, энталпий, энтропий и функций Гиббса ПВДХ в аморфном  $\alpha = 0$  и полностью кристаллическом состояниях.

#### Термодинамические параметры полимеризации ВДХ

Энタルпия полимеризации ВДХ  $\Delta H_n^0 = -75.3$  кДж/моль была вычислена по энталпиям сгорания мономера и полимера, полученным калориметрически Сталлом и Зинке [25] для 298.15 К при стандартном давлении. В работе [25] нет сведений о степени кристалличности изученного образца ПВДХ. По-видимому, он был частично кристалличен. По данным РСА степень

**Таблица 2.** Термодинамические параметры полимеризации ВДХ при стандартном давлении

T, K	Физическое состояние реагентов*	-ΔH <sub>n</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль	-ΔS <sub>n</sub> <sup>0</sup> , Дж/моль К	-ΔG <sub>n</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль
0	к; к	66	0	66
	к; с	55	-6	55
100	к; к	67	31	64
	к; с	56	25	54
150	к; к	69	57	60
	к; с	58	34	52
200	ж; к	77	97	58
	ж; с	66	91	48
298.15	ж; к	81	112	48
	ж; с	70	106	38
	г; к	108	201	48
	г; с	97	195	39
400	г; к	107	198	27
	г; с	95	191	19
450	г; к	106	197	17
	г; в. э	93	187	9

\* к – кристаллическое, г – газообразное, с – стеклообразное, в. э – высокоэластичное.

криSTALLичности ПВДХ обычно около 50%. При последующих расчетах мы приняли степень кристалличности образца работы [25] равной =50%. Энталпия плавления ПВДХ также неизвестна, так как полимер разлагается при нагревании еще при  $T < T_{\text{пл}}^0$ . Ее оценили исходя из предположения о пропорциональности энталпий плавления ПВДХ и ПВХ, ПВДФ и поливинилфторида (ПВФ) из соотношения  $\Delta H_{\text{пл}}^0(\text{ПВДХ}) = \Delta H_{\text{пл}}^0(\text{ПВДФ}) \times \Delta H_{\text{пл}}^0(\text{ПВХ}) / \Delta H_{\text{пл}}^0(\text{ПВФ})$ . Численные значения энталпий плавления ПВДФ и ПДФ взяты из работы [26], а ПВХ из работы [13]. В результате оказалось, что  $\Delta H_{\text{пл}}^0(\text{ПВДХ}) \approx 10$  кДж/моль. Используя сделанные допущения, мы оценили энталпии полимеризации жидкого ВДХ в полностью аморфный ( $\alpha = 0$ ) и полностью кристаллический ( $\alpha = 100\%$ ) ПВДХ при  $T = 298.15$  К и  $p = 101.325$  кПа по уравнениям

$$\Delta H_n^0(\alpha = 0) = \Delta H_n^0(\alpha) - \alpha \Delta H_{\text{пл}}^0 / 100 \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_n^0(\alpha = 100) = \Delta H_n^0(\alpha) + \\ + (100 - \alpha) \Delta H_{\text{пл}}^0 / 100 \end{aligned} \quad (10)$$

Подставив в уравнения (9) и (10) значения соответствующих величин, получили  $\Delta H_n^0(\alpha = 0) =$

= -70 кДж/моль и  $\Delta H_n^0(\alpha = 100) = -81$  кДж/моль. Далее, используя энталпии нагревания  $H^0(T) - H^0(0)$  полимера (табл. 1) и мономера [27], по формуле Кирхгоффа вычислили значения  $\Delta H_n^0(\alpha = 0)$  и  $\Delta H_n^0(\alpha = 100)$  для области 0 - 450 К (табл. 2). Энтропию полимеризации  $\Delta S_n^0$  рассчитали по энтропиям полимера (табл. 1) и мономера [27]. Стандартное изменение функции Гиббса найдено с использованием значений  $\Delta H_n^0$  и  $\Delta S_n^0$  при соответствующих температурах по формуле

$$\Delta G_n^0(T) = \Delta H_n^0(T) - T \Delta S_n^0(T) \quad (11)$$

Для вычисления термодинамических параметров полимеризации газообразного ВДХ использовали данные [27, 28] о термодинамических функциях этого мономера в идеальном газообразном состоянии, температуре кипения и энталпии испарения.

Так как  $\Delta H_n^0$  и  $\Delta S_n^0$  всюду отрицательны, процесс полимеризации имеет верхнюю предельную температуру  $T_{\text{пред}}^0 = 660$  К для ВДХ(ж) → ПВДХ(с)

и  $T_{\text{пред}}^0 = 725$  К для ВДХ(ж) → ПВДХ(к). Ее оценили по точке пересечения зависимостей  $\Delta H_n^0 = f(T)$  и  $T \Delta S_n^0 = f(T)$ . Получилось, что верхняя предельная температура полимеризации ВДХ значительно выше температуры начала термической деструкции полимера (~450 К). При  $T < T_{\text{пред}}^0$  разрешена самопроизвольная полимеризация ВДХ, а образующийся полимер термодинамически устойчив в отношении деполимеризации в исходный мономер.

Возможное термодинамически равновесное содержание остаточного мономера  $[M]_e^0 = 5.8 \times 10^{-9}$  моль/л для процесса ВДХ(ж) → ПВДХ(к) и  $[M]_e^0 = 2.2 \times 10^{-7}$  моль/л для процесса ВДХ(ж) → ПВДХ(с) при 300 К вычислено по формуле [28]

$$[M]_e^0 = \exp(\Delta G_n^0 / RT) \quad (12)$$

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 395.
- Лебедев Б.В., Рабинович И.Б., Бударина В.А. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 3. С. 488.
- Сочава И.В. // Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1964. Вып. 2. № 10. С. 58.
- Wunderlich B.B., Gaur U., Wunderlich B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1983. V. 12. № 1. P. 29.

5. Лазуркин Ю.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1954.
6. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Бобина С.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 4. С. 41.
7. Гришин Д.Ф. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 10. С. 1007.
8. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 1620.
9. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
10. Косов В.И., Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Измерительная техника. 1985. № 11. С. 56.
11. Лебедев Б.В., Литягов В.Я. // Термодинамика органических соединений. Горький, 1976. Вып. 5. С. 89.
12. Гусев Е.А., Вечер А.А., Кантарович И.И., Далидович С.В. // Термодинамика органических соединений. Горький, 1988. С. 72.
13. Gaur U., Wunderlich B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1983. V. 12. P. 29.
14. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 127.
15. Бартенев Г.М., Синицына Г.М., Хихловская Н.В., Данилов А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 3.
16. Бартенев Г.М., Шут Н.И., Баглюк С.В., Рупышев В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2294.
17. Тарасов В.В., Юницкий Г.А. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. С. 2077.
18. Эткинс П. Физическая химия. М.: Мир, 1980. Т. 1. С. 104.
19. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: МГУ, 1966. Т. 2. С. 229.
20. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, 1991. С. 43.
21. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. С. 157.
22. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Малкина А.Я. М.: Мир, 1968. С. 60.
23. Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
24. Adam G., Gibbs J.U. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
25. Sinke G.G., Stull D.R. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 16.
26. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3.
27. Hildenbrand D.L., McDonald R.A., Kramer W.R., Stull D.R. // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. № 4. P. 930.
28. Стапл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.

## Thermodynamic Properties of Poly(vinylidene chloride) in the Temperature Range 0 - 470 K

**B. V. Lebedev, T. G. Kulagina, N. N. Smirnova, T. A. Bykova, V. G. Vasil'ev, and D. F. Grishin**

*Research Institute of Chemistry, Lobachevskii State University  
pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia*

**Abstract** – The temperature dependence of the heat capacity  $C_p^0$ , and the temperatures and enthalpies of physical transitions were studied by adiabatic-vacuum and dynamic calorimetry in poly(vinylidene chloride) obtained by polymerization of vinylidene chloride initiated by a radical initiator, a mixture of this initiator with triisobutylboron, and a coordination-radical initiator in the temperature range from 5 to 470 K. Using the experimental data, the thermodynamic functions of the polymer, including  $C_p^0(T)$ ,  $H^0(T)-H^0(0)$ , and  $S^0(T)$ ,  $G^0(T)-H^0(0)$ , were calculated in the 0 - 450 K interval, the configuration entropy  $S_c^0$  was estimated, and the value of the glass transition temperature  $T_g^0$  was refined. In addition, the thermodynamic parameters of polymerization ( $\Delta H_p^0$ ,  $\Delta S_p^0$ ,  $\Delta G_p^0$ ) were calculated, the upper limiting temperatures  $T_{lim}^0$  of the process were evaluated, and the possible thermodynamically equilibrium concentrations of monomer in the polymer were established.