

УДК 541.64.536.7

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ
ПОЛИ(ТИО-1,4-ФЕНИЛЕНА), ПОЛИ(ОКСИ-1,4-БЕНЗОИЛА)
И ПОЛИ(ОКСИ-2,6-ДИМЕТИЛ-1,4-ФЕНИЛЕНА) В ОБЛАСТИ 0 - 325 К**

© 1996 г. Н. Н. Смирнова*, Б. В. Лебедев*, Б. Вундерлих**

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

** Университет штата Теннеси,
Ноксвилл, США

Поступила в редакцию 08.02.95 г.

С помощью адиабатического вакуумного калориметра измерена температурная зависимость изобарной теплоемкости полигтио-1,4-фенилена, полигокси-1,4-бензоила, полигокси-2,6-диметил-1,4-фенилена, в области от 5 - 10 К до 325 К с погрешностью ~0.2%. По полученным данным вычислены термодинамические функции $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T) - S^0(0)$, $G^0(T) - H^0(0)$ изученных полимеров для области 0 - 325 К. Данные настоящей работы сравниваются с результатами, опубликованными в литературе для интервала температур от 80 - 170 К до 325 К. Показано, что они удовлетворительно согласуются между собой.

ВВЕДЕНИЕ

Поли-тио-1,4-фенилен) (ПТФ),

поли(окси-1,4-бензоил) (ПОБ) и

поли(окси-2,6-диметил-1,4-фенилен)

(ПОДФ) – промышленные полимеры, используемые в технике [1 - 3]. В связи с технологическими потребностями, а также изучением закономерностей и особенностей их термодинамических свойств и разработкой количественных методов расчета теплоемкости цепных полимеров, в ряде работ [4 - 8] предприняты детальные калориметрические исследования теплоемкости, температур и энталпий физических превращений указанных полимеров. Вундерлих и сотр. [4 - 7] подробно изучили теплоемкость, процессы стеклования и плавления ПТФ в области 220 - 600 К [4, 7], ПОБ – в интервале 170 - 620 К [5] и ПОДФ – в области 220 - 580 К [6, 7] методом ДСК. Карапаш и сотр. [8] исследовали термодинамические свойства ПОДФ в интервале 80 - 482 К с помощью адиабатического вакуумного калориметра. Несмотря на большой объем информации о термодинамических свойствах, полученный в работах [4 - 8], все же она не является полной, а для температур ниже 80 - 220 К возможна лишь оценка свойств этих полимеров. Для точного их определения не-

обходимы прямые калориметрические исследования теплоемкости в области от возможно более низкой температуры до 200 - 250 К.

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости ПТФ, ПОБ и ПОДФ в интервале 5 - 325 К и расчет по полученным данным энталпии, энтропии и функции Гиббса для области температуры 0 - 325 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные образцы

ПТФ – промышленный продукт фирмы “Poly-sciences Inc” с $\bar{M}_n = 0.91 \times 10^4$. Степень кристалличности $\alpha = 65\%$, $T_c^0 = 363$ К, $T_{nn}^0 = 593$ К. ПОБ предоставлен фирмой “Hoechst-Celanese”, $\bar{M}_n = 1.7 \times 10^4$, частично кристалличен. Кристаллическая часть полимера представляет собой смесь двух кристаллических модификаций орторомбической структуры, которые обозначают как форма I и форма II. Соотношение форм I и II в исследуемом образце неизвестно. При нагревании их до 550 К обе они переходят в форму III – кристаллы псевдогексагональной структуры; $T_c^0 = 434$ К. ПОДФ предоставлен фирмой “General Electric Company”. Вязкость $[\eta]$ раствора ПОДФ в CHCl_3 , при 300 К 0.46 дл/г; $\bar{M}_w = 4 \times 10^4$, $\bar{M}_n = 1.9 \times 10^4$,

$\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2.1$. Степень кристалличности образца $\alpha = (28 \pm 3\%)$, $T_c^0 = 482$ К, $T_{пл}^0 = 580$ К.

Аппаратура и методика

Для изучения теплоемкости полимеров использовали адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика работы, а также результаты калибровок и поверок описаны в работе [9]. Здесь отметим лишь, что калориметрическая ампула – платиновый сосуд объемом 8 см³. Теплоемкость ампулы, наполненной теплообменным газом (гелий особой чистоты) до давления 2 кПа, плавно увеличивается от 0.0280 при $T = 10$ К до 4.420 Дж/К при 300 К. Температуру измеряли платиновым ($R_0 = 52.07440$ Ом, $\alpha = 0.0039257$) и германиевым (типа ТГС-2) термометрами сопротивления, изготовленными и прокалиброванными во ВНИИ физико-технических и радиотехнических измерений. Чувствительность установки к тепловому импульсу 5×10^{-8} Вт. В качестве хладоагентов использовали жидкий азот и гелий. В результате калибровок и поверок установлено, что калориметрическая установка позволяет измерять C_p^0 веществ в твердом и жидким состояниях с погрешностью $\sim 1\%$ в интервале 5 - 30 К и 0.2 – в области 30 - 330 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

Теплоемкость ПТФ изучена в области 10 - 312 К, ПОБ – в области 5.2 - 325 К и ПОДФ – в области 6 - 310 К. Для ПТФ в 5 сериях измерений получено 73 экспериментальных значений C_p^0 , для ПОБ в 13 сериях – 112 значений C_p^0 , для ПОДФ в 9 сериях – 132 значения. В калориметрическую ампулу было помещено 3.2906 г ПТФ, 4.1847 г ПОБ и 2.9927 г ПОДФ. Теплоемкость образцов, помещенных в калориметр, составляла 60 - 70% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. Усреднение экспериментальных точек теплоемкости проводили на ЭВМ. Среднеквадратичное отклонение их от соответствующих усредняющих кривых для каждого полимера приблизительно $\pm 0.12\%$ в диапазоне 0 - 30 К, 0.09% – в интервале 30 - 150 К и около $\pm 0.02\%$ в области 150 - 325 К.

Усредняющие кривые температурной зависимости теплоемкости представлены на рис. 1. Видно, что теплоемкость всех изученных полимеров плавно увеличивается с повышением температуры. Теплоемкость ПОДФ (кривая 3) всюду больше, чем теплоемкость ПОБ (кривая 2), а теплоемкость ПОБ больше, чем теплоемкость ПТФ (кри-

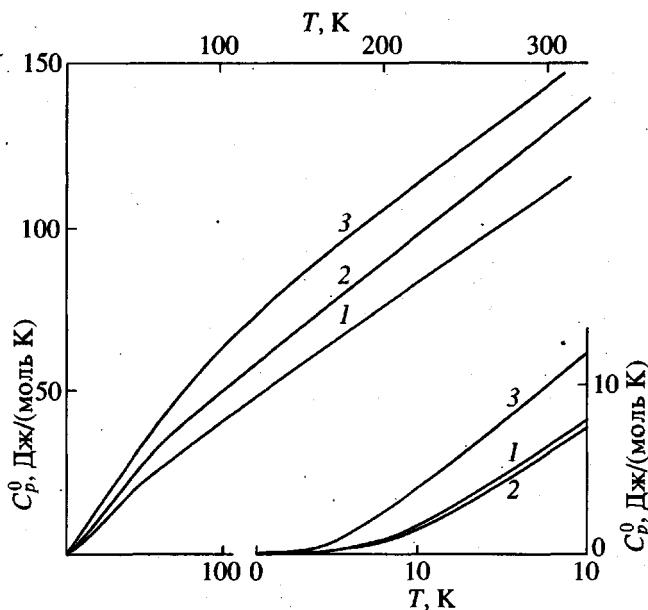


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости ПТФ (1), ПОБ (2) и ПОДФ (3).

вая 1). Правда, при 27 К кривые теплоемкости ПОБ и ПТФ пересекаются и в интервале 10 - 25 К теплоемкость ПТФ заметно больше, чем у ПОБ. У всех изученных полимеров имеются области температуры, где C_p^0 изменяется линейно с ростом температуры: у ПТФ 70 – 312 К, ПОБ 70 – 325 К, а у ПОДФ 10 – 40 К и 170 – 310 К. Линейность зависимости C_p^0 от температуры при $T > 60$ К и до начала расстеклования аморфных или частично кристаллических полимеров характерна для полимеров цепочечного строения [10]. Однако линейное изменение C_p^0 в зависимости от температуры у ПОДФ в интервале 10 - 40 К оказалось неожиданным. При других температурах C_p^0 ПТФ, ПОБ и ПОДФ изменяется в зависимости от температуры нелинейно. Сравнение теплоемкости ПТФ, полученной в настоящей работе и работе [4], показывает их удовлетворительное совпадение. В температурном интервале сравнения 220 - 310 К C_p^0 совпадают в пределах $\pm 2\%$. Для ПОБ различие теплоемкости составляет от 6 - 7% при 170 К до 4.8% при 320 К, причем наши данные всюду выше. Эти различия выходят за пределы погрешностей экспериментальных измерений C_p^0 и обусловлены, по-видимому, различием свойств исследованных образцов. Наиболее вероятная причина расхождений C_p^0 связана с разной величиной ММ исследуемых образцов (ПОБ – сравнительно низкомолекулярный полимер). В работе [4] изучен полимер с $\bar{M}_n = 9.1 \times 10^3$. \bar{M}_n образ-

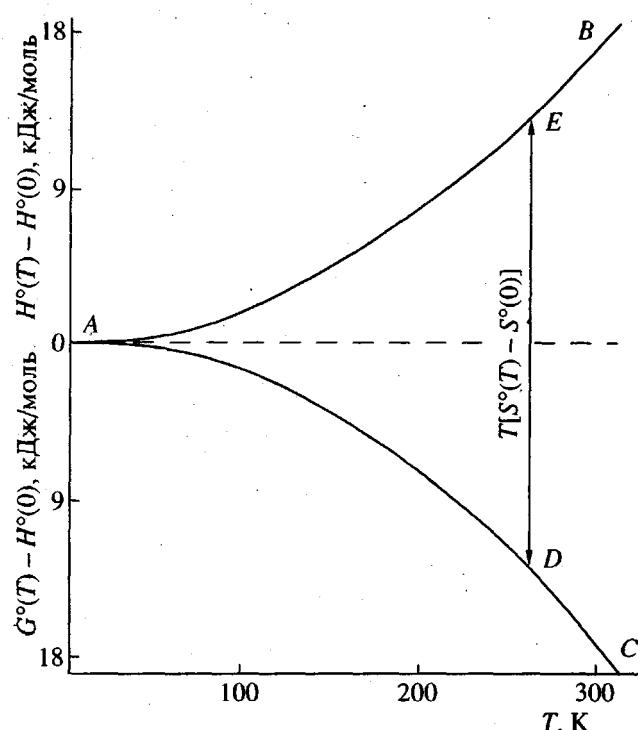


Рис. 2. Энталпия (AB), функция Гиббса (AC) и энтропийный фактор (DE) ПТФ.

ца, изученного нами, составляет 1.7×10^4 . Такое различие ММ может обусловить полученное несовпадение теплоемкости, что, например, выявлено при изучении теплоемкости полиэтиленоксида [11]. В настоящее время можно считать доказанным, что ММ полимера не влияет на его термодинамические свойства, если она превышает 10^4 [12]. Наши результаты измерений C_p^0 ПОДФ очень хорошо согласуются с опубликованными в работах [7, 8]: различие нигде не превышает несколько десятых процента.

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций (таблица) теплоемкость изученных полимеров экстраполировали от температуры начала измерений 5 - 10 К до 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T), \quad (1)$$

где D – функция теплоемкости Дебая, n и θ_D – специально подобранные параметры. Для ПТФ $n = 4$ и $\theta_D = 120.077$ К, для ПОБ $n = 4$ и $\theta_D = 125.40$, для ПОДФ $n = 1$ и $\theta_D = 42.14$. С этими значениями n и θ_D уравнение (1) описывает экспериментальные данные о C_p^0 для ПТФ в интервале 13 - 16 К с погрешностью $\pm 0.50\%$, ПОБ в области 5 - 9 К с погрешностью $\pm 0.78\%$ и ПОДФ в интервале 6 - 9 К с погрешностью около $\pm 2\%$.

При расчете функций принимали, что с подобранными параметрами уравнение (1) воспроизводит теплоемкость в интервале 0 К до начальной температуры измерения для ПТФ с погрешностью 0.5%, ПОБ в интервале 0 - 10 К с погрешностью 0.8% и ПОДФ в интервале 0 - 6 К с погрешностью около 2%. Расчет функций выполнен на ЭВМ по уравнениям

$$H^0(T) - H^0(0) = \int_0^T C_p^0(T) dT \quad (2)$$

$$S^0(T) - S^0(0) = \int_0^T C_p^0(T) d\ln T \quad (3)$$

$$G^0(T) - H^0(0) = [H^0(T) - H^0(0)] - T[S^0(T) - S^0(0)], \quad (4)$$

где $C_p^0(T)$ – температурная зависимость теплоемкости соответствующих полимеров. Типичные температурные зависимости энталпии $H^0(T) - H^0(0)$ и функции Гиббса $G^0(T) - H^0(0)$ представлены на рис. 2 на примере ПТФ. Для любой температуры отрезок прямой, нормальной к оси абсцисс, заключенный между кривыми AB и AC (например, DE), представляет собой энтропийный фактор $T[S^0(T) - S^0(0)]$, в данном случае для 260 К. Известно, что C_p^0 стеклообразных, частично кристаллических и даже полностью кристаллических полимеров при $T < T_c^0$ совпадают в пределах погрешностей современных экспериментальных измерений [10, 13]. Некоторое различие наблюдается только при очень низких температурах (ниже 30 К) [10]. Однако, поскольку при этом численные значения C_p^0 малы, это различие не вносит в значения функций каких-либо существенных различий при средних и повышенных температурах. Исходя из этого, следует иметь в виду, что C_p^0 полимеров (таблица) относятся в равной степени как к стеклообразному, так и к кристаллическому состояниям. Численные значения энтропий в той же таблице относятся к полимерам в кристаллическом состоянии, поскольку для них $S^0(0) = 0$ [11]. Для получения значений энтропий в стеклообразном состоянии необходимо к величинам, приведенным в таблице, прибавить численные значения энтропий при $T = 0$ – нулевых энтропий $S^0(0)$. Для ПТФ и ПОДФ $S^0(0)$ равны 6.6 и 7.48 Дж/(моль К) [7].

Значения $H^0(T) - H^0(0)$ в равной мере относятся как к стеклообразным и частично кристаллическим полимерам, так и к полностью кристаллическим полимерам.

Таблица 1. Термодинамические функции изученных полимеров ($p = 101.325$ кПа)

T, K	$C_p^0, \text{Дж}/(\text{моль К})$	$H^0(T) - H^0(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^0(T), \text{Дж}/(\text{моль К})$	$-[G^0(T) - H^0(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
Поли(тио-1,4-фенилен) (масса повторяющегося звена 108.164 г/моль)				
5	0.187	0.000118	0.0249	0.000006
10	1.525	0.00511	0.637	0.00126
15	4.565	0.01919	1.734	0.006821
20	7.990	0.05092	3.534	0.01970
25	10.99	0.09862	5.650	0.04263
30	13.65	0.1605	7.891	0.07650
35	16.31	0.2355	10.21	0.1217
40	18.85	0.3234	12.55	0.1786
45	21.07	0.4234	14.90	0.2473
50	23.13	0.5339	17.23	0.3276
60	27.15	0.7854	21.80	0.5229
70	30.95	1.076	26.28	0.7634
80	34.56	1.404	30.65	1.048
90	38.10	1.767	34.92	1.376
100	41.39	2.164	39.10	1.746
150	58.11	4.644	58.99	4.204
200	74.50	7.962	77.98	7.633
250	92.60	12.15	96.58	12.20
298.15	108.0	16.97	114.1	17.05
300	108.6	17.16	114.8	17.28
320	112.4	18.27	118.5	18.45
Поли(окси-1,4-бензоил) (масса повторяющегося звена 120.109 г/моль)				
5	0.1650	0.0002	0.0445	0.00002
10	1.350	0.0033	0.4307	0.00101
15	3.909	0.0168	1.483	0.0054
20	7.250	0.0454	3.105	0.0167
25	10.82	0.0904	5.098	0.0371
30	14.55	0.1539	7.403	0.0682
35	17.88	0.2351	9.900	0.1114
40	21.10	0.3326	12.50	0.1674
45	24.23	0.4461	15.17	0.2365
50	27.07	0.5745	17.87	0.3191
60	31.83	0.8702	23.25	0.5248
70	36.38	1.212	28.51	0.7837
80	40.68	1.598	33.65	1.095
90	44.60	2.024	38.67	1.456
100	48.68	2.490	43.58	1.868
150	68.00	5.409	66.98	4.639
200	87.55	9.299	89.23	8.548
250	108.0	14.19	111.0	13.56
298.15	127.0	19.85	131.6	19.40
300	127.7	20.08	132.4	19.64
325	138.8	23.41	143.0	23.08

Таблица 1. Окончание

T, K	$C_p^0, \text{Дж}/(\text{моль К})$	$H^0(T) - H^0(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^0(T), \text{Дж}/(\text{моль К})$	$-[G^0(T) - H^0(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
Поли(окси-2,6-диметил-1,4-фенилен) (масса повторяющегося звена 120.151 г/моль)				
5	1.006	0.0020	0.6617	0.0013
10	4.050	0.0140	2.240	0.0082
15	7.900	0.0436	4.570	0.0249
20	11.52	0.0916	7.304	0.0540
25	15.35	0.1588	10.29	0.0980
30	19.12	0.2450	13.42	0.1580
35	22.83	0.3499	16.64	0.2330
40	26.45	0.4731	19.93	0.3241
45	30.00	0.6143	23.25	0.4320
50	33.44	0.7730	26.59	0.5565
60	40.12	1.141	33.28	0.8558
70	46.49	1.575	39.95	1.222
80	51.92	2.066	46.50	1.654
90	57.33	2.613	52.93	2.151
100	62.56	3.213	59.25	2.712
150	86.35	6.950	89.23	6.435
200	107.6	11.81	117.0	11.60
250	128.1	17.70	143.2	18.11
298.15	148.9	24.36	167.6	25.60
300	149.7	24.63	168.5	25.91
320	159.1	27.72	178.4	29.37

ческим. Однако необходимо помнить, что энталпии полимеров при $T = 0$ К в стеклообразном $H_c^0(0)$ и кристаллическом $H_k^0(0)$ состояниях различаются. Это различие составляет обычно несколько кДж/моль [14].

Численные значения функций Гиббса (таблица) относятся к полимерам в кристаллическом состоянии. Различия вносятся энтропийными факторами: TS_k^0 (для кристаллического состояния) и TS_a^0 (для аморфного), при этом $S_a^0 > S_k^0$ на значение $S^0(0)$.

В заключение выражаем благодарность Т.А. Быковой, С.С. Зарудаевой, К.Г. Швецовой и Г.П. Камеловой за участие в измерении теплоемкости полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Фрейзер А.Г. Высокотермостойкие полимеры. М.: Мир, 1971. С. 296.
- Wunderlich B. // Adv. Polym. Sci. 1968. V. 5. P. 568.
- Ли Г., Стофф Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. М.: Химия, 1972. С. 280.
- Cheng S.Z.D., Wu Z. Qu, Wunderlich B. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 10. P. 2802.
- Cao M.J., Wacma-Nair M., Wunderlich B. // Polym. Adv. Technol. 1990. V. 1. P. 151.
- Cheng S.Z.D., Wu Z. Qu., Wunderlich B. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 7. P. 1630.
- Cheng S.Z.D., Pan R., Shan Hai, Cao M.I., Wunderlich B. // Makromol. Chem. 1988. В. 189. S. 1579.
- Karasz F.E., Bair H.E., O'Reilly J.N. // Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. P. 1141.
- Лебедев Б.В., Литягов В.Я. // Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1976. Вып. 5. С. 89.
- Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. С. 240.
- Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 641.
- Roles K.A., Wunderlich B. // Biopolymers. 1991. V. 31. P. 477.
- Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1989. С. 49.
- Рабинович И.Б., Лебедев Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2025.

**Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Poly(thio-1,4-phenylene),
Poly(oxy-1,4-benzoyl), and Poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene) at 0 - 325 K****N. N. Smirnova*, B. V. Lebedev*, and B. Wunderlich****** Research Institute of Chemistry, Nizhnii Novgorod State University
pr. Gagarina 23/5, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia**** University of Tennessee
Knoxville, Tennessee*

Abstract—The temperature dependence of isobaric heat capacity of poly(thio-1,4-phenylene), poly(oxy-1,4-benzoyl), and poly(oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene) was measured using a vacuum-coated adiabatic calorimeter in the range from 5–10 K to 325 K with an accuracy of ca. 0.2%. The corresponding thermodynamic functions $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T) - S^0(0)$, $G^0(T) - H^0(0)$ were calculated for the range 0 – 325 K. The data of this work were compared with those reported in the literature for the temperature interval from 80 – 170 to 325 K. They were shown to agree satisfactorily.