

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИАЦЕТИЛЕНА В ОБЛАСТИ 0–340 К¹

© 1998 г. Т. А. Быкова*, Б. В. Лебедев*, Г. П. Белов**, Д. Г. Белов**

* Научно-исследовательский институт химии

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

** Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 29.04.98 г.

Принята в печать 03.06.98 г.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии измерены температурные зависимости теплоемкости *цис*- и *транс*-полиацетилена для области 5–335 К и вычислены термодинамические функции C_p° , $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ в области 0–330 К. Новые результаты вместе с литературными данными использованы для расчета термодинамических характеристик реакций получения полиацетилена из ацетилена, бензола, циклооктатетраена, ПВХ и ПВС.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению полисопряженных полимеров связан с поиском новых органических полупроводников [1–4]. Одним из самых доступных и интересных в этом отношении полимеров является полиацетилен. В связи с этим большое количество разнообразных публикаций посвящено методам получения, исследованию свойств и применению полиацетилена [5–8]. Известны также результаты исследований его термодинамических характеристик. В публикации [9] приведены значения вычисленных полуэмпирическими методами [10] энталпии образования полиацетилена и энталпии полимеризации ацетилена. Авторы [11–14] измерили теплопроводность *цис*- и *транс*-форм полиацетилена и по этим данным рассчитали теплоемкость обоих изомеров для области 60–300 К. Однако численные значения о C_p° не были приведены, а опубликованы только графические зависимости $C_p^\circ - T$.

Судя по положению кривых $C_p^\circ = f(T)$, теплоемкость *цис*- и *транс*-форм полиацетилена, находящихся, по-видимому, в одинаковых физических состояниях (в указанной области температур они

частично кристалличны) необычно сильно различаются (различие C_p° превышает 30%). Как правило, для *цис*- и *транс*-полимеров это различие невелико и составляет обычно лишь несколько процентов [15, 16]. Экспериментальные значения теплоемкости полиацетилена в литературе отсутствуют, нет также сведений о термодинамических функциях полиацетилена и других его термодинамических характеристиках. Однако они необходимы для оптимизации процессов получения полиацетилена, оценок термодинамических характеристик реакций взаимодействия полиацетилена с донорирующими агентами и термодинамической устойчивости образующихся продуктов, а также выбора физико-химических условий использования полиацетилена и его производных.

В связи с изложенным в настоящей работе поставлены следующие задачи: измерить температурные зависимости теплоемкости двух образцов полиацетилена с существенно различным содержанием *цис*- и *транс*-изомеров в области 5–330 К и оценить по полученным данным теплоемкость чистых изомерных форм *цис*- и *транс*-полиацетилена; рассчитать термодинамические функции C_p° , $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ *цис*- и *транс*-изомеров для области 0–330 К; оценить термодинамические характеристики реакций получения полиацетилена полимеризацией ацетилена, бензола и циклооктатетраена с раскрытием

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-07-89026 и 97-03-32671а) Министерства науки и образования Российской Федерации.

циклов, а также методами дегидрохлорирования ПВХ и дегидратации ПВС в области 0–330 К при стандартном давлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы

Образцы полиацетилена синтезировали в Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка) по методу Shirakawa [17] полимеризацией ацетилена в присутствии каталитической системы $Ti(OCH_3)_4-Al(C_2H_5)_3$ в толуоле при 223 К [18]. По данным элементного анализа, найдено, %: С 91.23; Н 8.31; вычислено, %: С 92.26; Н 7.74. ММ полимера оценена по данным ТМА: $\bar{M}_w = 6.7 \times 10^4$; $\bar{M}_n = 3.2 \times 10^4$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.1$. По данным ИК-спектров (прибор "Specord IR 75") в полученным образце полиацетилена содержание *цис*-формы составляло 82%, *транс*-формы – 18%. Для приготовления образца полиацетилена с более высоким содержанием *транс*-формы часть полученного полимера нагревали в вакууме при 373 К в течение 2 ч. После этого полимер содержал уже 88% *транс*- и 12% *цис*-формы. Оба образца полиацетилена были частично кристаллическими. По нашим оценкам калориметрическим методом, степень кристалличности образца полиацетилена с большим содержанием *транс*-формы составляла ~53%. Степень кристалличности полиацетилена, содержащего в основном *цис*-форму, определить не удалось. Образцы полиацетилена хранили в холодильнике в атмосфере сухого аргона. Образец, содержащий 82% *цис*-формы и 18% *транс*-формы, обозначили I, а 88% *транс*- и 12% *цис* – II.

Аппаратура и методика измерений

Для определения C_p° в области 5–330 К использовали автоматизированную теплофизическую установку ТАУ-1 – адиабатический вакуумный калориметр, сконструированный и изготовленный в Научно-исследовательском институте физико-технических и радиотехнических измерений Госстандарта РФ. Конструкция калориметра и методика измерений описаны в работах [19, 20]. Надежность работы калориметра проверяли, измеряя теплоемкость меди особой чистоты марки ОСЧ-11-4, эталонных образцов синтетического

сапфира и бензойной кислоты марки К-2 (ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург). Из полученных результатов следует, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах ~2%, при повышении температуры до 40 К она уменьшается до 0.4% и при $T > 40$ К составляет ~0.2%. В качестве хладоагентов использовали жидкое гелий и азот, в качестве теплообменного газа – гелий особой чистоты.

Данные экспериментов

Теплоемкость образцов I и II измеряли в области 5.3–335 К. Масса образца I, помещенного в калориметрическую ампулу, равна 0.2626 г, для образца II ~ 0.2111 г. Все операции с полимерами по наполнению и освобождению калориметрической ампулы проводили в среде сухого аргона. Для образца I в 15 сериях измерений получено 142 значения C_p° , для образца II в 12 сериях – 145 значений². Теплоемкость образцов полимера составляла от 25 до 40% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. Усреднение экспериментальных точек C_p° проводили на ЭВМ. Среднеквадратичное отклонение C_p° от соответствующих усредняющих кривых $C_p^\circ = f(T) - 0.25\%$ в области 5–90 К и 0.15% – в интервале 90–280 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

Полученные сглаженные значения теплоемкости образцов I и II $C_p^\circ(I)$ и $C_p^\circ(II)$ пересчитывали на 100%-ное содержание *цис*- и *транс*-формы по следующим уравнениям, полагая, что теплоемкость является аддитивной функцией состава смеси *цис*- и *транс*-изомеров полиацетилена:

$$C_{p\text{ цис}}^\circ = C_p^\circ(I) + 0.25714[C_p^\circ(I) - C_p^\circ(II)] \quad (a)$$

$$C_{p\text{ транс}}^\circ = C_p^\circ(I) - 1.17143[C_p^\circ(I) - C_p^\circ(II)] \quad (b)$$

² Таблицы полученных значений C_p° могут быть высланы по запросу.

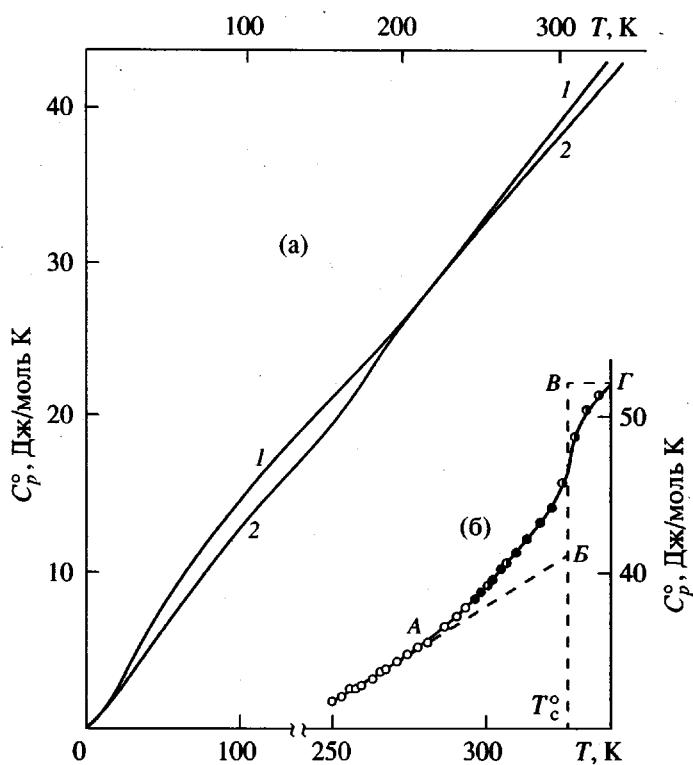


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости полиацетилена. а: 1 – цис-полиацетилен, 2 – транс-полиацетилен в кристаллическом, частично кристаллическом и стеклообразном состояниях; б: 1 – изученный образец со степенью кристалличности 53%: АВ – смесь стекла и кристаллов; АГ – температурный интервал стеклования; ВВ – увеличение теплоемкости при расстекловывании аморфной части образца.

Температурные зависимости теплоемкости цис- и транс-полиацетилена приведены на рис. 1а. Видно, что теплоемкости обоих изомеров сравнительно близки, а в интервале 195–240 К они совпадают в пределах погрешностей измерений. Существенное различие C_p^o (до 11%) наблюдали в области 30–180 К и при $T > 270$ К: теплоемкость у цис-изомера больше, чем у транс-изомера. При $T > 195$ К теплоемкости обоих изомеров – линейные функции температуры, что характерно для цепных полимеров, хотя, обычно – для более широкой области температуры (от 50–60 К до температуры стеклования) [21]. В интервале 20–195 К C_p^o изомеров нелинейно зависит от температуры, и в этом состоит особенность полиацетиленов.

На рис. 1б приведены экспериментальные значения C_p^o и усредняющая кривая $C_p^o = f(T)$ для образца II в интервале 250–340 К. Эти результаты получены в трех сериях измерений. Каждая серия выполнена при нагревании образца II в процессе измерения C_p^o от 280 до 340 К, последующего ох-

лаждения до 280 К и затем нового нагревания и т.д. Результаты каждой серии измерений C_p^o обозначены разными точками. По своей форме зависимость C_p^o от T является типичной для теплоемкости полимеров в температурном интервале стеклования. Полагаем, что в данном случае имеет место расстекловывание аморфной части образца II. Температура стеклования $T_c^o = 326$ К (найдена графически по точке перегиба зависимости $C_p^o = f(T)$ [20]). Увеличение теплоемкости в области стеклования составляет $\Delta C_p^o(T_c^o) = 11$ Дж/моль К. Согласно Wunderlich [22], при расстекловывании полимеров увеличение теплоемкостей на 1 моль “бусинок” составляет 11.7 ± 0.5 Дж/моль К. Если считать, что в полиацетилене число “бусинок” на 1 моль повторяющегося мономерного звена $-[\text{CH}=\text{CH}]$ – равно двум, то увеличение теплоемкости для полностью аморфного полиацетилена должно составлять 23.4 Дж/моль К. Исходя из этой величины и полученного значения ΔC_p^o

оценили степень кристалличности образца II по формуле

$$\alpha = 100[1 - \Delta C_p^\circ(\alpha)/\Delta C_p^\circ(\alpha = 0)] \quad (\text{в})$$

В результате расчета получили $\alpha = 53\%$.

Известно, что C_p° одного и того же полимера в стеклообразном, частично кристаллическом и кристаллическом состояниях при $T < T_c^\circ$ совпадает в пределах погрешностей измерений [20, 22]. На этом основании можно считать, что зависимости C_p° от T на рис. 1а для *цис*- и *транс*-полиацетилена относятся к полимеру в стеклообразном и кристаллическом состояниях.

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций найденные значения теплоемкости (табл. 1) экстраполировали от температуры начала измерений к 0 К по уравнению

$$C_p^\circ = aT^2, \quad (\text{г})$$

где a – специально подобранный коэффициент, равный 0.0049 и 0.0041 для *цис*- и *транс*-полиацетилена соответственно. Уравнение (г) с указанными параметрами описывает значения C_p° *цис*-полиацетилена в области 8–13 К с погрешностью $\pm 1.0\%$, *транс*-полиацетилена в области 7–10 К с погрешностью $\pm 2.2\%$. Расчет энталпии $H^\circ(T)-H^\circ(0)$ и энтропии $S^\circ(T)$ выполнен численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ по T и $1/nT$ соответственно. Функцию Гиббса $G^\circ(T)-H^\circ(0)$ вычислили по значениям энталпий и энтропий при соответствующих температурах. Методика расчетов аналогична описанной в работе [20].

Термодинамические характеристики некоторых реакций получения полиацетилена

В табл. 2 приведены реакции, в результате которых образуется полиацетилен. Согласно расчетам, только две из рассмотренных реакций с термодинамической точки зрения протекают без каких-либо затруднений – это полимеризация ацетилена и циклооктатетраэна – реакции (1) и (3) соответственно. Значения функции Гиббса этих реакций $\Delta G^\circ < 0$, причем абсолютные значения ее для реакции (1) таковы, что можно сделать заключение о практически полном смещении равновесия в сторону образования полиацетилена. Сравнительно небольшие положительные величины ΔG° получились для реакций (4) и (5).

Таблица 1. Термодинамические функции кристаллического *цис*- и *транс*-полиацетилена (в расчете на 1 моль повторяющихся мономерных звеньев, $M = 26.038$)

$T, \text{К}$	$C_p^\circ, \text{Дж/моль К}$	<i>Цис</i> -изомер		
		$H^\circ(T)-H^\circ(0), \text{Дж/моль}$	$S^\circ(T)-S^\circ(0), \text{Дж/моль К}$	$-\frac{\partial G^\circ(T)}{\partial T}-H^\circ(0), \text{Дж/моль}$
<i>Транс</i> -изомер				
0	0	0	0	0
5	0.1025	0.00017	0.0513	0.00009
10	0.4225	0.0014	0.2033	0.0007
20	1.670	0.0114	0.8501	0.0056
30	3.183	0.0356	1.811	0.0187
40	4.726	0.0749	2.930	0.0435
50	6.279	0.1298	4.149	0.0777
100	12.83	0.6133	10.59	0.4461
150	18.39	1.394	16.85	1.133
200	25.48	2.483	23.06	2.130
250	31.40	3.911	29.42	3.443
298.15	37.38	5.569	35.46	5.005
300	37.66	5.638	35.70	5.071
330	41.39	6.824	39.46	6.198

Таблица 2. Энталпии ΔH° , энтропии ΔS° и функции Гиббса ΔG° реакций с образованием полиацетилена

T, K	Физическое состояние реагентов*	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/моль К	ΔG° , кДж/моль
$n \cdot HC \equiv CH \rightarrow \{HC=CH\}_n$ (1)				
0	к; к	-170	0	-170
100	г; к	-172	-151	-157
200	г; к	-173	-159	-141
298.15	г; к	-174	-162	-126
330	г; к	-174	-163	-120
$\frac{1}{3}n \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \{HC=CH\}_n$ (2)				
0	к; к	41	0	41
100	к; к	41	-4.5	41
200	к; к	40	-5.7	41
298.15	ж; к	37	-19.4	43
330	ж; к	36	-20.0	43
$\frac{1}{4}n \cdot \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \{HC=CH\}_n$ (3)				
0	к; к	-7	0	-7
100	к; к	-7	-3.7	-7
200	к; к	-8	-4.8	-7
298.15	ж; к	-11	-16.7	-6
330	ж; к	-11	-17.4	-5
$\{CH_2-CHCl\}_n \rightarrow \{HC=CH\}_n + n \cdot HCl$ (4)				
0	с; к, г	51	-5	51
100	с; к, г	53	134	40
200	с; к, г	54	144	25
298.15	с; к, г	55	148	11
330	с; к, г	56	149	7
$\{CH_2-\underset{\text{OH}}{CH}\}_n \rightarrow \{HC=CH\}_n + n \cdot H_2O$ (5)				
0	ч. к; к, к	12	3.4	12
100	ч. к; к, к	12	10.9	11
200	ч. к; к, к	13	17.9	9
298.15	ч. к; к, ж	22	48.7	7
330	ч. к; к, ж	23	53.0	6

* к – кристаллический, ч. к – частично кристаллический, с – стеклообразный, ж – жидккий, г – газообразный.

Согласно теории химического равновесия, реакции с $\Delta G^\circ \leq 40$ кДж/моль возможно осуществить в самопроизвольном режиме, варьируя физико-химические условия их протекания (температура, давление, концентрация реагентов, выбор растворителя и другие возможные факторы) [23]. В самом деле, $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \prod_i^k (a_{\text{п.р.}})_i / \prod_i^k (a_{\text{и.в.}})_i$, где $\prod_i^k (a_{\text{п.р.}})_i$ и $\prod_i^k (a_{\text{и.в.}})_i$ – произведения активностей продуктов реакции и исходных веществ, возведенных в степень, соответствующую стехиометрическим коэффициентам неравновесной реакционной смеси. При определенных параметрах T , p , соотношении активностей и других факторов ΔG может быть отрицательной величиной, что является условием самопроизвольности протекания реакции слева направо. Для реакции (2) – полимеризации бензола ΔG° всюду большая положительная величина (>40 кДж/моль). Согласно работе [24], в этом случае варьированием физико-химических условий проведения процесса невозможно изменить знак функции Гиббса с плюса на минус, а это означает полный термодинамический запрет на самопроизвольное протекание реакции. Проведение реакции возможно лишь при использовании энергии извне. Однако для реакции (4) ΔG° быстро убывает с ростом температуры. Экстраполяция графика $\Delta G^\circ - T$ показывает, что вблизи 380 К происходит смена знака ΔG° с плюса на минус. Из этого следует, что при $T > 380$ К равновесие реакции смещено в сторону образования полиацетилена.

Для реакции (5) смена знака ΔG° реакции с плюса на минус происходит при ~ 450 К.

Таким образом, из пяти рассмотренных реакций три, с точки зрения термодинамики, представляются перспективными для получения полиацетилена, причем реакцию (1) уже широко используют в практике, а в работе [25] предпринята в общем успешная попытка получения полиацетилена полимеризацией 1,3,5,7-циклооктатетраэна с раскрытием цикла. В согласии с выводами настоящей работы находятся результаты попыток полимеризации бензола с раскрытием цикла – реакция самопроизвольно не протекает, удается получать полиацетиленовые структуры в процессе механо-химического синтеза [26], проводя процесс в вибрационной мельнице, заполненной стальными шариками. Попытки

получения полиацетилена дегидрохлорированием ПВХ и дегидратацией ПВС нам неизвестны.

Функция Гиббса ΔG° реакций (1)–(5) рассчитана по энталпиям ΔH° и энтропиям ΔS° для них при соответствующих температурах по уравнению

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{д})$$

Энталпии ΔH° в свою очередь вычислены по энталпиям образования реагентов при $T = 298.15$ К и стандартном давлении. Энталпия образования ΔH_f° поликацетилена взята из работы [9], ацетилена – [27], бензола – [24], 1,3,5,7-циклооктатетраена – [28], ПВХ – [29], HCl и H₂O – [30]. Энталпия образования ПВС $\Delta H_f^\circ = -254.5$ кДж/моль рассчитана нами по значению ΔH_c° , опубликованному в работе [31].

При других температурах ΔH° реакций определены по формуле Кирхгоффа

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(298.15) + \int_{298.15}^T \Delta C_p^\circ(T) dT, \quad (\text{е})$$

где $\Delta C_p^\circ(T)$ – разность температурных зависимостей теплоемкости продуктов реакции и исходных веществ в области 0–330 К.

Энтропии реакций ΔS° вычислены по данным об абсолютных энтропиях реагентов при соответствующих температурах, рассчитанных по третьему началу термодинамики. Энтропия поликацетилена взята из табл. 1 настоящей работы, ацетилена – из работы [27], бензола – [32], 1,3,5,7-циклооктатетраена – [33], ПВХ – [34], ПВС – [35], HCl и H₂O – [30].

Для реакций (1) и (3) $\Delta H^\circ < 0$ и $\Delta S^\circ < 0$ во всем изученном интервале температуры, т.е. они имеют верхнюю предельную температуру полимеризации. Оценка ее методом Дейнтона [36] приводит к значению $T_b^\circ > 1000$ К для реакции (1) и $T_b^\circ = 650$ К для реакции (3). Ясно, что они превышают температуры начала термической деструкции реагентов.

Для реакции (2) $\Delta H^\circ > 0$, а $\Delta S^\circ < 0$. Согласно уравнению (д), ΔG° всюду остается положительной величиной. Реакция не имеет ни верхней, ни нижней предельной температуры полимеризации. Для реакций (4) и (5) $\Delta H^\circ > 0$ и $\Delta S^\circ > 0$. Это означает, что они имеют нижнюю предельную температуру полимеризации. Оценка ее по методу [36] дает значения $T_n^\circ = 380$ и $= 460$ К для реакций (4) и (5) соответственно. При этих температурах ΔG° реакций меняют знак с плюса на минус. Повышение температуры приводит ко все большему сдвигу равновесия в сторону образования поликацетилена.

В заключение сделаем несколько дополнительных замечаний относительно выполненных расчетов и выводов на их основе. Значения всех использованных величин взяты из соответствующей справочной литературы или определены по данным калориметрических измерений настоящей работы, кроме энталпии образования поликацетилена $\Delta H_f^\circ = 66.90$ кДж/моль. Она рассчитана авторами [9] методом взаимодействующих связей [10]. К сожалению, они не указали, для какого физического состояния поликацетилена и для какой температуры был произведен расчет. При определении ряда энергетических параметров, входящих в расчетные формулы, были использованы энталпии образования, полученные по данным измерений для $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа [37]. Поэтому можно полагать, что вычисленные значения энталпии образования относятся к $T = 298.15$ К и стандартному давлению [9]. Что же касается физического состояния полимера, то, вероятнее всего, это – гипотетическое идеальное газообразное состояние. Энталпия образования вещества в кристаллическом состоянии меньше на величину энталпии его возгонки. Если принять, что энталпия возгонки кристаллического поликацетилена в расчете на 1 моль повторяющихся звеньев $-\text{[CH=CH]}-$ составляет $2/3$ от мольной энталпии возгонки ацетилена 21.3 кДж/моль [24], то энталпия образования поликацетилена в кристаллическом состоянии составляет $\Delta H_f^\circ(\text{к}) = 53$ кДж/моль. Эта величина использована нами при оценке термодинамических характеристик реакций (1)–(5) (табл. 2).

Для расчета энтропии реакций (1)–(5) с образованием аморфного поликацетилена в стеклообразном состоянии следует учесть его нулевую энтропию и прибавить ее к значению $S^\circ(T)$, приведенному в табл. 1. Нулевую энтропию стеклообразного

полиацетилена, согласно выводам [38], можно принять равной конфигурационной энтропии, которую в свою очередь можно вычислить по формуле, приведенной в той же работе,

$$S_{\text{conf}}^\circ = \Delta C_p^\circ(\alpha = 0) \ln 1.29 \quad (\text{ж})$$

Для *транс*-полиацетилена $S_{\text{conf}}^\circ = 23.4 \text{ Дж/моль К} \times \ln 1.29 = 6 \text{ Дж/моль К}$. По-видимому, для *цис*-полиацетилена она имеет близкое значение. В табл. 2 даны значения термодинамических параметров для *цис*-полиацетилена. Для *транс*-полиацетилена их можно получить, если ввести поправку на термодинамические характеристики превращения *цис*-полиацетилена в *транс*-полиацетилен. К сожалению, энталпия этого процесса не известна. В работе [18] приведен тепловой эффект процесса *цис*-*транс*-изомеризации, по данным ДСК. Он составляет около -3 кДж/моль .

Из приведенного в работе [18] графика временной зависимости процента превращения *цис*-изомера в *транс*-изомер можно оценить указанный тепловой эффект, соответствующий 30%-ному превращению. Тогда мольное значение энталпии изомеризации $\Delta H_{\text{изом}}^\circ$ составляет -10 кДж/моль при 298.15 К . Энтропию превращения кристаллического *цис*-полиацетилена в *транс*-полиацетилен легко вычислить по данным табл. 1. Для $T = 298.15 \text{ К}$ величина $\Delta S_{\text{изом}}^\circ = -3 \text{ Дж/моль К}$. Тогда при тех же физических условиях ΔG° изомеризации составит приблизительно -9 кДж/моль . Из полученных оценок можно сделать вывод, что термодинамические характеристики реакций (1)–(5) с образованием *цис*-полиацетилена заметно отличаются от соответствующих величин для реакций, в результате которых образуется *транс*-полиацетилен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чаусер М.Г., Родионов Ю.М., Мисин В.М., Черкашин М.И. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 4. С. 695.
- Сладков А.М. Полисопряженные полимеры. М.: Наука, 1979.
- Русанов А.Л., Хотина И.А., Бегретов М.М. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 12. С. 1162.
- Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1795.
- Chien J.C.W. Polyacetylene. New York; London: Acad. Press, 1984.
- Heeger A.J., Moses D., Sinclair M. // Synth. Met. 1987. V. 17. P. 143.
- Гусев Г.Л., Болдырев А.И., Овчинников А.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 2. С. 391.
- Belov D.G., Ol'khov Yu.A., Belov G.P., Solovjeva T.I., Kozub G.I. // J. Therm. Anal. 1996. V. 46. P. 243.
- Борисов Ю.А., Домдаев С.Х. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 8. С. 9.
- Булгаков Н.Н., Борисов Ю.А., Поповский В.В. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 2. С. 468.
- Mermilliod M., Zuppiroli L., Francois B. // J. Phys. 1980. V. 41. № 12. P. 1453.
- Newman P.R., Ewbank M.D., Mauthe C.D., Winkle M.R., Smolyncki W.D. // Solid State Commun. 1981. V. 40. P. 975.
- Guckelberger K., Rodhammer P., Gmelin E., Peo M., Menke K., Hocker J., Roth S., Dransfeld K. // Z. Phys. 1981. B. 43. S. 189.
- Leising G., Kahlert H. // J. Phys. 1983. V. 44. № 6. P. 111.
- Лебедев Б.В., Рабинович И.Б., Литягов В.Я. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 4. С. 877.
- Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г., Кропачева Е.Н., Мягкова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1165.
- Shirakawa H., Ito T., Ikeda S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. № 1. P. 11.
- Белов Г.П., Белов Д.Г., Козуб Г.И., Соловьева Т.И., Ткаченко Л.И., Озерковский Б.В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 780.
- Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
- Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
- Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1976.
- Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972.
- Даниэльс Ф., Олберти Р.А. Физическая химия. М.: Мир, 1978. С. 645.
- Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
- Тленкопачев М.А., Коршак Ю.В., Орлов А.В., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 409.
- Oprea C.V., Popa M. // Angew. Makromol. Chem. 1984. B. 127. S. 49.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Гурвича Л.В. и др. М.: Наука, 1979. Т. II. Кн. 2.
- Prosen E.J., Johnson W.H., Rossini F.D. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 626.
- Sinke G.C., Stull D.R. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 4. P. 397.

30. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Гурвича Л.В. и др. М.: Наука, 1978. Т. I. Кн. 2. С. 102.
31. *Ohe H., Matsuura K.* // J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem. 1975. № 10. P. 1813.
32. *Oliver G.D., Eeton M., Huffman H.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 4. P. 1502.
33. *Scott D.W., Gross M.E., Oliver G.D., Huffman H.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. № 5. P. 1634.
34. *Chang S.S.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1977. V. 82. № 1. P. 9.
35. *Рабинович И.Б., Лебедев Б.В.* // Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1967. Вып. 2(18). С. 36.
36. *Dainton F.S., Ivin J.K.* // Quart. Revs. London Chem. Soc. 1958. V. 12. № 12. P. 61.
37. *Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
38. *Adam G., Gibbs J.H.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.

Thermodynamics of Polyacetylene in the Temperature Range 0–340 K

T. A. Bykova*, B. V. Lebedev*, G. P. Belov, and D. G. Belov****

* Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, korp. 5, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

** Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

Abstract—For *cis*- and *trans*-poly(acetylene)s, the temperature dependences of the heat capacities were measured by adiabatic vacuum calorimetry in the 5–335 K range, and the thermodynamic functions C_p° , $H^\circ(T)$ – $H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ – $S^\circ(0)$, фтв $G^\circ(T)$ – $H^\circ(0)$ were calculated in the 0–330 K range. New results combined with the published data were used to determine the thermodynamic parameters for the reactions of poly(acetylene) preparation from acetylene, benzene, cyclooctatetraene, PVC, and PVA.