

УДК 541.64.536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИСТИРОЛОВ¹

© 2001 г. Б. В. Лебедев, Н. Н. Смирнова

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 30.10.2000 г.

Принята в печать 27.12.2001 г.

Суммированы все опубликованные к настоящему времени термодинамические характеристики реакций синтеза атактического и изотактического ПС, полидейтеростирола, поли- α - и n -метилстиролов, а также термодинамические свойства этих полимеров, синдиотактического, сшитого и сверхсшитого ПС, полидейтеростиролов с замещением водорода дейтерием в метиленовых, метиновых и фенильных группах повторяющихся звеньев макромолекул, сополимера стирола и дейтеростирола, поли- n -галоидзамещенных ПС и политрикарбонилхромстирола. Выявлены зависимости термодинамических характеристик реакций и свойств полимеров от их состава и структуры, физического состояния и температуры.

ВВЕДЕНИЕ

ПС является одним из базовых материалов полимерной химии [1, 2]. В настоящее время промышленное производство ПС и его сополимеров составляет более 50% общего объема мирового производства полимеров [2], чем и обусловлен, в частности, постоянный интерес к исследованиям синтеза ПС с одновременной модификацией его свойств [1, 3]. К сравнительно недавним достижениям в этом направлении можно отнести, например, разработки способов получения синдиотактического ПС [4] и сверхсшитого ПС, образующегося при сшивании мономерных звеньев макромолекул в избытке растворителя [1, 5, 6]. Уже выявлены пути эффективного технического применения обоих материалов и налажено их промышленное производство [1, 3].

К настоящему времени проведено значительное количество калориметрических исследований термодинамических свойств ПС и характеристик реакций его получения. Выявлено влияние микроструктуры макромолекул, степени крис-

талличности, метильного и галоидного замещения, а также замещения водорода дейтерием на термодинамические свойства ПС. Полученные результаты до сих пор не обобщались и лишь около двух десятилетий назад Wunderlich и Gaur [7] систематизированы данные по теплоемкости ПС.

Цель настоящей работы – сбор, обработка, анализ и обобщение результатов калориметрических исследований термодинамических характеристик реакций синтеза различных ПС и их термодинамических свойств, а также выявление возможных зависимостей указанных характеристик и свойств от состава и структуры ПС, их физического состояния и температуры при стандартном давлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и методики

Энтальпии полимеризации стиролов измеряли непосредственно в калориметре типа калориметра Метьюза [8] с кипящей жидкостью (CCl_4). В этом приборе энтальпия реакции определяется по массе теплообменной жидкости, испарившейся при ее нормальной температуре кипения вследствие поглощенной теплоты, выделившейся при полимеризации мономера. Проверка надежности работы калориметра показала, что погрешность измеренных значений энтальпий полимеризации

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33819 и 98-03-40012) и Министерства промышленности, науки и технологий Российской Федерации (решение от 15.01.1996 г.).

E-mail: lebedevb@ichem.unn.ru (Лебедев Борис Владимирович).

составляет ~1% [8, 9]. Конструкция калориметров этого типа подробно описана в работах [9, 10].

Энергии сгорания веществ измеряли в калориметре с изотермической оболочкой и статической бомбой [11]. Погрешность получаемых энталпий сгорания веществ по данным калибровок и поверок была в пределах 0.01–0.02%. Конструкции калориметров, методики работы, результаты калибровок и поверок подробно описаны в публикациях [12, 13].

Для измерения теплоемкости ПС в области 5–350 К использовали адиабатические вакуумные калориметры [14–16] (погрешность ~1.5–2% при гелиевых температурах, при повышении температуры до 50 К погрешность уменьшается до 0.4% и при $T > 50$ К она обычно находится в пределах 0.2%). Karasz и O'Reilly [17] использовали адиабатический вакуумный калориметр оригинальной конструкции для изучения C_p° стиролов в области от 20 до 525 К. Погрешность измерений теплоемкости в этом калориметре при T от 20 до 400 К 0.2%, при $T > 400$ К – 0.4%. Кроме того, при средних и повышенных температурах использовали динамический калориметр, работающий по принципу тройного теплового моста [18]. Погрешность измерений C_p° в нем от 1 до 4%, обычно же она лежит в пределах от 0.5 до 2.5% при скорости нагревания калориметра с веществом около 0.02 град/с. При калибровке калориметра по эталонным веществам установлено, что температуры физических превращений в нем могут быть получены с погрешностью до 0.1 К, а энталпии превращений – до 1%. При определении соответствующих величин у полимеров указанные погрешности обычно больше: около 1 К и от 1% до нескольких процентов соответственно.

Для области 250–600 К часто использовали калориметры ДСК [19]. Погрешности измерений при этом, по данным Wunderlich [20], находятся в пределах 1–10%, причем наиболее точные измерения принадлежат ему и сотрудникам, использующим специальные методики измерений C_p° и обработки полученных данных на ДСК.

В области сверхнизких температур (0.1–4.5 К) для изучения теплоемкости ПС использовали метод перехода [21] или метод теплового импульса [22]. Конструкции соответствующих приборов и методики измерений описаны достаточно подробно, например, в работах [21–24].

Характеристики изученных образцов

Характеристики большинства исследованных образцов атактического и изотактического ПС (их около 60) обобщены в работе [7]. M_w атактического ПС изменяется от 3.4×10^4 до 3.7×10^5 , M_w/M_n – от 1.1 до 1.9; все образцы аморфные, плотность их близка к 1.05 г/см^3 . У образцов изотактического ПС M_w изменяется от 3.1×10^5 до 9.0×10^6 . Степень изотактичности более 80%, степень кристалличности α варьируется в пределах 0–43%. В зависимости от α плотность образцов полимера изменяется от 1.053 для $\alpha = 0$ и до 1.080 для $\alpha = 37\%$. У синдиотактического полимера $M_w = 1.5 \times 10^5$, а $M_w/M_n = 1.9$. Степень синдиотактичности 98%, а степень кристалличности полимера, полученного из расплава, 48%, причем кристаллическая часть его состоит, по-видимому, из смеси α - и β -кристаллических форм [25, 26].

В работе [27] приведены характеристики полидейтеростиролов, обозначенных как ПС(D_3), ПС(D_5), ПС(D_8) и ПС(D_0D_8): ПС(D_3) – полимер, у которого замещены на дейтерий атомы водорода основной цепи макромолекулы, ПС(D_5) – в фенильной группе, ПС(D_8) – замещены все атомы водорода в повторяющемся мономерном звене, ПС(D_0D_8) – статистический сополимер обычного ПС и полностью дейтерированного ПС(D_8) стиролов в соотношении 1 : 1. Степень замещения водорода дейтерием у ПС(D_3) – 96.5%, ПС(D_5) – 99.0, ПС(D_8) – 98.0, $M_w = 3.3 \times 10^6$ (ПС(D_3)), 1.52×10^5 (ПС(D_5)), 3.6×10^5 (ПС(D_8)) и 7.3×10^5 (ПС(D_0D_8)). Все изученные полидейтеростиролы атактические, аморфные.

В работах [20, 28] приведены характеристики 10 сшитых и одного сверхсшитого ПС. Сшитые образцы представляют собой сополимеры стирола с дивинилбензолом, содержащие 0.4–12 мол. % последнего. Полимеры характеризуются наличием от 0.48 до 8.66 мол. % поперечных сшивок между макромолекулами [20]. Образец сверхсшитого ПС получен добавлением к сополимеру стирола с 0.3 мол. % дивинилбензола небольшого количества монохлорметилового спирта, обеспечивающего 100%-ное сшивание фенильных групп макромолекул полимера [1, 28]. Все образцы сшитых и сверхсшитых ПС аморфные.

Только в работе [29] приведено значение $M_w = 2.23 \times 10^4$ поли- α -метилстирола. M_w поли- n -метилстирола 4.39×10^4 , а $M_w/M_n = 1.9$ [20]. Оба метилзамещенных полимера аморфные.

В работе [20] приведены характеристики изученных образцов поли-*n*-галогензамещенных ПС: для фторзамещенного $M_n = 3.63 \times 10^5$ и $M_w/M_n = 2.9$, хлорзамещенного 1.40×10^5 и 1.9, бромзамещенного 8.0×10^4 и 6.3, иодзамещенного 8.48×10^4 и 1.43 соответственно. Все образцы аморфные. Политрикарбонилхромстирол – растворимый полимер, $M_w = 3.9 \times 10^3$, $M_w/M_n = 2.3$ [30].

Из изложенного следует, что все изученные образцы ПС и их производных представляют собой достаточно высокомолекулярные соединения, и это означает, что влияние ММ на термодинамические свойства полимеров в данном случае исключается. Известно, что для полимеров с $M > (5-10) \times 10^3$, влияние ее не проявляется. Однако поскольку M_w политрикарбонилхромстирола составляет 3.9×10^3 , в этом случае нельзя исключить некоторое влияние ММ на его термодинамические свойства.

В заключение отметим, что конкретные физико-химические методы и характеристики приборов, использовавшихся для аттестации изученных образцов полимеров, описаны в соответствующих публикациях, ссылки на которые приведены в настоящем обзоре по мере изложения материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамические характеристики реакций синтеза ПС

В табл. 1 представлены практически все опубликованные к настоящему времени термодинамические характеристики реакций получения ПС полимеризацией соответствующих мономеров: стандартные энталпии ΔH° , энтропии ΔS° и функции Гиббса ΔG° . Энталпии полимеризации при $T = 298$ К и стандартном давлении $p^\circ = 101.325$ кПа рассчитаны по стандартным энталпиям сгорания или образования реагентов или определены прямым калориметрированием, в основном при 350 К. Полученные значения использованы для расчета ΔH° при других температурах по формуле Кирхгоффа в тех случаях, когда для мономера и полимера имелись температурные зависимости теплоемкости (табл. 1, реакции (1)–(4), (9)). Энтропии реакций рассчитаны по абсолютным энтропиям реагентов, которые в свою очередь вычислены в соответствии с третьим началом термодинамики – по температурным зависимостям теплоемкостей реагентов. Функции Гиббса определены по энталпиям и энтропиям реакций при соответствующих температурах. Методики упомянутых рас-

четов подробно описаны, например, в работе [47]. В публикациях [36, 41, 42] приведены термодинамические характеристики реакций полимеризации стирола и α -метилстирола, полученные по данным о температурных зависимостях равновесных концентраций соответствующих мономеров в термодинамически равновесной реакционной смеси. Погрешности приведенных в табл. 1 значений ΔH° составляют 1–2%, ΔS° находятся в пределах 1% и ΔG° – около 2%. Значения ΔG° отрицательны, а их численные значения таковы, что позволяют сделать заключение о практическом полном сдвиге равновесия реакций в сторону подавляющего преобладания полимера в соответствующей термодинамически равновесной реакционной смеси при рассматриваемых физических условиях. Энталпии и энтропии реакций также отрицательны и из этого следует, что реакции имеют верхние предельные температуры полимеризации, численные значения которых определяются соотношением ΔH° и ΔS° . В общем случае предельные температуры полимеризации зависят от давления, а при проведении полимеризации в растворах – от термодинамического качества растворителя.

Из данных табл. 1 следует также, что на ΔH° и ΔG° сильно влияет α -метильное замещение. Например, при 298.15 К ΔH° (ж; с) реакций (1) и (9) различаются почти в 2 раза, а ΔG° (ж; с) – почти в 4 раза, при этом ΔS° (ж; с) рассматриваемых реакций практически одинаковы. В отличие от α -замещения, введение алкильных и галоидных заместителей атомов водорода в фенильной группе стирола и α -метилстирола практически не влияет на значения ΔH° (ж; с) (реакции (5)–(8)). Это связано, по-видимому, с тем, что рассматриваемое замещение не оказывает заметного воздействия на энергию сопряжения фенильной группы и связи $C=C$ в стиролах, упрочняющую указанную связь на ~10 кДж/моль [48].

В публикации [34] показано, что замещение водорода дейтерием приводит лишь к небольшим изменениям термодинамических характеристик реакции (реакции (4) и (1)). ΔH° и ΔG° полимеризации дейтеростирола на несколько килоджоулей меньше, и это приводит к тому, что верхняя предельная температура полимеризации дейтеростирола на 20 К выше, чем его противого аналога. Заметим, что изотопные эффекты в термодинами-

Таблица 1. Термодинамические характеристики реакций получения ПС

T, K	Физическое состояние мономеров и полимеров*	$-\Delta H_n^o$, кДж/моль	$-\Delta S_n^o$, Дж/К моль	$-\Delta G_n^o$, кДж/моль	Метод определения**	Литература
1. Стирол \rightarrow атактический ПС						
298.15	ж; а	69.9	96	41.3	KС, АВК	[13, 31–33]
0	к; с	46.2	-8	46.2	ИК, АВК	[34]
100	к; с	47.1	7	46.4	То же	[34]
200	к; с	49.9	26	44.8	»	[34]
298.15	к; с	64.0	96	38.4	»	[34]
350	к; с	69.4	104***	33	»	[34]
350	ж; с	69.4	-	-	ИК	[9, 10]
298.15	ж; р (в мономере)	73.39	-	-	КС, КР	[35]
383	ж; а	72.8	-	-	РН	[36]
383	р; р (в бензоле)	-	-	28.7	»	[36]
383	р; р (в циклогексане)	-	-	30.1	»	[36]
423	р; р (в бензоле)	-	-	22.3	»	[36]
423	р; р (в циклогексане)	-	-	23.4	»	[36]
298.15	г; г	75.5	148.5	31.4	Р	[13, 37]
2. Стирол \rightarrow изотактический ПС						
0	к; к	56.7	0	56.7	КС, АВК	[13, 17, 31, 33,
0	к; с	49.9	-12	49.9	То же	настоящая работа]
100	к; к	57.8	18	56.0	»	
100	к; с	50.7	5.6	50.1	»	То же
200	к; к	60.6	36.3	53.4	»	»
200	к; с	53.8	24.3	48.9	»	»
298.15	к; к	77.6	106.2	45.9	»	»
298.15	к; с	70.8	94.2	42.7	»	»
3. Стирол \rightarrow синдиотактический ПС						
0	к; к	-	0	-	АВК	[25]
0	к; с	-	-8	-	»	[25]
100	к; к	-	18.0	-	»	[25]
100	к; с	-	10.5	-	»	[25]
200	к; к	-	37.7	-	»	[25]
200	к; с	-	29.6	-	»	[25]
298.15	ж; с	-	106	-	»	[25]
298.15	ж; с	-	89.9	-	»	[25]
4. Дейтеростирол \rightarrow полидейтеростирол						
0	к; с	48.8	-8	48.8	ИК, АВК	[34]
100	к; с	49.8	8.7	48.9	То же	[34]
200	к; с	52.6	26.5	47.3	»	[34]
298.15	ж; с	69.1	93.9	41.1	»	[34]
350	ж; с	71.7	103	36	»	[34]
5. <i>o</i> -Хлорстирол \rightarrow поли- <i>o</i> -хлорстирол						
350	ж; с	67.4	103****	31.4	ИК	[37, 38]
6. <i>n</i> -Хлорстирол \rightarrow поли- <i>n</i> -хлорстирол						
350	ж; с	68.6	103****	32.6	ИК	[37, 38]

Таблица 1. Окончание

T, K	Физическое состояние мономеров и полимеров*	$-\Delta H_n^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S_n^\circ$, Дж/К моль	$-\Delta G_n^\circ$, кДж/моль	Метод определения**	Литература
7. 2,5-Дихлорстирол \rightarrow поли-2,5-дихлорстирол						
350	ж; с	66.9	103****	30.9	ИК	[37, 38]
8. n-Этилстирол \rightarrow поли-n-этилстирол						
350	ж; с	69.0	103****	33.0	ИК	[37, 38]
9. α -Метилстирол \rightarrow поли- α -метилстирол						
0	к; с	16.4	-6	16.4	КС, АВК	[39, 40]
100	к; с	17.3	8.5	16.4	»	[39, 40]
200	к; с	19.2	21.4	15.0	»	[39, 40]
298.15	ж; с	36.9	92.6	9.3	»	[39, 40]
283–423	р; р (в ТГФ)	29.3	104	-	РН	[41]
273	р; р (в циклогексане)	31.4	111	-	»	[36]
273	р; р (в ТГФ)	35.7	129	-	»	[42]
10. 2,4,6-Триметилстирол \rightarrow поли-2,4,6-триметилстирол						
253	р; р (в ТГФ)	33.5	-	-	РН	[43, 44]
298.15	ж; а	35.1	-	-	»	[45]
303	р; р (в ТГФ)	29.3	-	-	»	[41]
11. n-Трет-бутил- α -метилстирол \rightarrow поли-n-трет-бутил- α -метилстирол						
298.15	р; р (в ТГФ)	29.8	107.1	-	РН	[46]

* к – кристаллическое, с – стеклообразное, ж – жидкое, р – растворенное, а – аморфное, г – газообразное.

** КС – калориметрия горения, ИК – изотермическая калориметрия, АВК – адиабатическая вакуумная калориметрия, КР – калориметрия растворения, РН – равновесие, Р – расчет.

*** Исправлена авторами настоящего обзора в связи с уточнением нулевых энтропий и экстраполяций $C_p^\circ = f(T)$ ПС.

**** Принята авторами равной ΔS_n° дейтеростирола в массе при 350 К и стандартном давлении.

ческих свойствах исходных мономеров и образующихся полимеров составляют ~20%. Различие же термодинамических характеристик реакций полимеризации указанных мономеров лежит в пределах 3–7%. Это обусловлено эффектом компенсации, поскольку термодинамические характеристики реакций полимеризации представляют собой разность соответствующих свойств полимеров и мономеров. Изменение свойств у мономера и полимера при замещении водорода дейтерием происходит в одну и ту же сторону.

Как следует из данных табл. 1, тактичность образующихся ПС оказывает заметное (в пределах нескольких процентов) влияние на термодинамические параметры их получения (реакции (1)–(3)).

В работе [36] показано, что полимеризация стирола в бензоле (хороший растворитель) сопровождается несколько меньшей убылью стандартной функции Гиббса, чем при полимеризации его в пло-

хом растворителе – циклогексане (табл. 1, реакция (1) при 383 и 423 К).

Влияние температуры и давления на термодинамические параметры полимеризации стиролов легко видеть из анализа уравнений, приведенных ниже.

В пределах температурных интервалов, в которых физические состояния реагентов остаются неизменными, зависимости ΔG_n° от T описываются уравнением Гиббса–Гельмгольца

$$[\partial(\Delta G_n^\circ/T)/\partial T] = -\Delta H_n^\circ/T^2$$

Изменение ΔH_n° с ростом T меняется по закону Кирхгоффа

$$\Delta H_n^\circ(T) = \Delta H_n^\circ(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T \Delta C_p^\circ(T) dT,$$

а изменение ΔS_n° – формулой, аналогичной предыдущей,

$$\Delta S_n^\circ(T) = \Delta S_n^\circ(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T \Delta G_p^\circ(T) d\ln T$$

Уравнения, выражающие зависимость энтальпии, энтропии, функции Гиббса и предельной температуры полимеризации от давления, приведены, например, в работах [48, 49]. В первой из них показано, что при умеренных давлениях (иногда до 10^9 Па) зависимость ΔG_n° от p удовлетворительно воспроизводится выражением

$$\Delta G_n^p = \Delta G_n^\circ + \Delta V_n^\circ p,$$

а $T_{\text{пред}}^p$ от p – уравнением

$$\ln T_{\text{пред}}^p = \ln T_{\text{пред}}^\circ + \frac{\Delta V_n^\circ}{\Delta H_n^\circ} p$$

В этих уравнениях ΔV_n° – мольное уменьшение объема при превращении мономера в полимер при стандартном давлении, ΔG_n^p и ΔG_n° – функции Гиббса реакции при давлении p и стандартном давлении p° соответственно; $T_{\text{пред}}^p$ и $T_{\text{пред}}^\circ$ – предельные температуры полимеризации при давлении p и p° . Для стирола и α -метилстирола $(\Delta V_n^\circ / \Delta H_n^\circ) \times 10^9$ равно 0.27 и 0.42 $\text{м}^3/\text{Дж}$ соответственно. При увеличении давления от $p^\circ = 101325$ Па до 81060000 Па верхняя предельная температура полимеризации α -метилстирола увеличивается от 398 до 412 К [49].

Теплоемкость ПС

Атактический, изотактический и синдиотактический ПС. Температурная зависимость теплоемкости атактического ПС изучена в области 0.1–590 К, изотактического – в диапазоне 6–560 и синдиотактического в интервале 7–610 К. Соответствующие результаты для атактического и изотактического ПС для ~60 изученных образцов опубликованы в 50 статьях, проанализированы и обобщены Wunderlich и сотрудниками [7, 20, 50]; для синдиотактического ПС они опубликованы в работе [25]. На зависимостях C_p° от T у атактического ПС четко проявлялось расстекловывание, которое происходило в интервале 360–380 К; у изотактического и синдиотактического ПС, которые были частично кристаллическими, прояв-

лялись расстекловывание аморфной части и плавление кристаллической части: расстекловывание у изотактического ПС происходило в интервале 350–370 К, а у синдиотактического – 340–360 К, плавление – 480–516 и 490–532 К.

Заметим, что если при изучении C_p° атактического и изотактического ПС их термическое поведение было типичным для аморфных и частично кристаллических полимеров, то при изучении синдиотактического ПС выявлен целый ряд интересных особенностей [25]. Последнее обусловлено тем, что в зависимости от истории образования синдиотактический ПС может находиться в различных полиморфных состояниях [25, 26]. Его макромолекулы могут иметь две различные конформации: плоскую зигзагообразную (T_4) или спиральную (T_2G_2) [26]. Этим двум конформациям соответствуют по две кристаллических модификаций [51]. Установлено, что при кристаллизации зигзагообразных макромолекул образуются α - и β -кристаллические модификации соответственно гексагональной и орторомбической структуры [26]. Макромолекулы спиральной конформации образуют при кристаллизации γ - и δ -кристаллические формы или смесь этих форм, причем γ -форма термодинамически нестабильна и при нагревании самопроизвольно переходит в α -форму [26, 52]. В работе [25] установлено, что при изучении синдиотактического ПС в интервале 375–410 К происходит экзотермическое превращение, связанное с дополнительной кристаллизацией аморфной части полимера; в области 440–473 К – экзотермическое превращение, обусловленное переходом γ -фазы в δ -фазу; в диапазоне 490–532 К наблюдается двойной цикл плавления, связанный, как полагают [25], с плавлением смеси α - и β -фаз, образующихся при кристаллизации расплава полимера; в той же области температуры проявляется обычный пик плавления, по-видимому, α -формы, возникающей при кристаллизации полимера из раствора. На температурной зависимости теплоемкости хорошо отожженных образцов проявляются только расстекловывание и плавление с двумя максимумами кажущейся теплоемкости в интервале плавления. Различие температур, соответствующих максимальным значениям кажущейся теплоемкости, составляет около 10 К.

Методом, подробно описанным в публикации [47], по данным о теплоемкости частично кристаллических образцов изотактического и синдиотактического ПС получены зависимости их C_p° от T в стеклообразном и кристаллическом состояниях. Результаты представлены на рис. 1. Тепло-

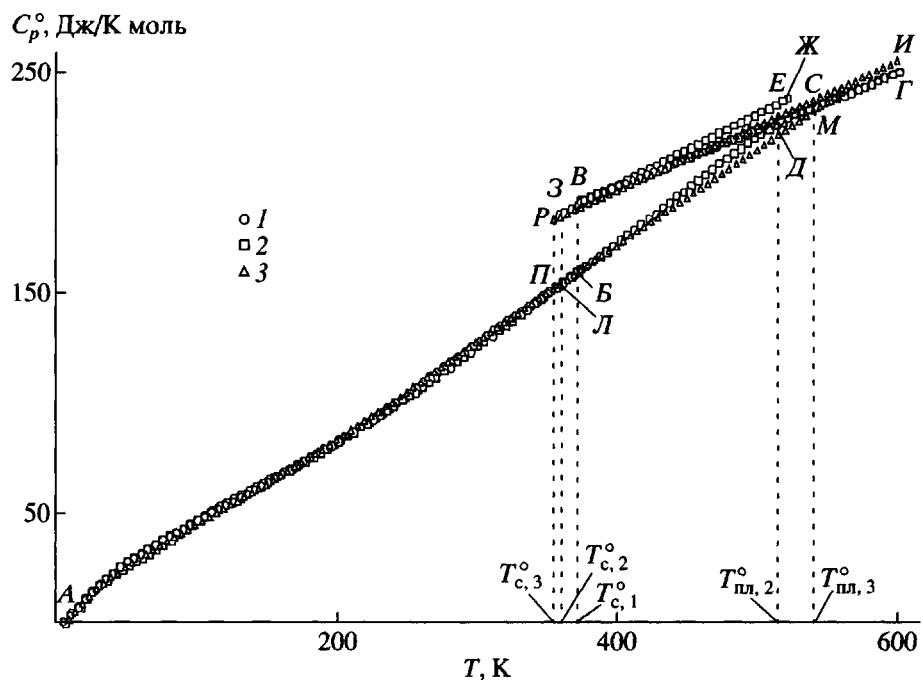


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости ПС разной тактичности. 1 – атактический: АБ – стеклообразный, ВГ – высокоэластичный, $T_{c,1}^o$ – температура стеклования, ВВ – увеличение теплоемкости при расстекловывании; 2 – изотактический: АД – кристаллический, ЕЖ – жидкий, АЛ – стеклообразный, ЗЕ – высокоэластичный, $T_{c,2}^o$ – температура стеклования, $T_{pl,2}^o$ – температура плавления, ЛЗ – изменение теплоемкости при $T_{c,2}^o$, ДЕ – изменение теплоемкости при $T_{pl,2}^o$; 3 – синдиотактический: АМ – кристаллический, СИ – жидкий, АП – стеклообразный, РС – высокоэластичный, $T_{c,3}^o$ – температура стеклования, $T_{pl,3}^o$ – температура плавления, РР – изменение теплоемкости при $T_{c,3}^o$, МС – изменение теплоемкости при $T_{pl,3}^o$.

емкости ПС разной тактичности несколько различаются. Эти различия особенно сильно проявляются при $T < 50$ К. Например, при 10 К C_p^o изотактического ПС на 16%, а синдиотактического на 10% меньше, чем атактического. С ростом температуры различия теплоемкостей уменьшаются, при 130 К они уже практически совпадают и вплоть до температуры стеклования (~ 350 К) не различаются более, чем на 1%. В высокоэластическом состоянии теплоемкости сравниваемых ПС также близки: различия не превышают 3%, причем видно (рис. 1), что теплоемкость изотактического ПС (кривая ЗЕ) немного больше C_p^o синдиотактического ПС (кривая РС) и атактического (кривая ВГ). Хотя эти различия и носят систематический характер, все же нельзя с уверенностью констатировать, что они обусловлены неодинаковой тактичностью, поскольку отмеченные различия находятся в пределах погрешностей измере-

ний теплоемкости рассматриваемых полимеров (в этой области температуры она составляет 1.5–2.5%).

Существенное отличие теплоемкостей изотактического и синдиотактического ПС от теплоемкости атактического ПС в области $T < 50$ К также нельзя объяснить только различием их тактичности, поскольку сравниваются аморфный атактический ПС и частично кристаллические изотактический и синдиотактический ПС. Wunderlich с сотрудниками [50, 53] показали, что в указанной области температуры степень кристалличности полимера может оказывать существенное влияние на значения его теплоемкости: увеличение степени кристалличности приводит к снижению теплоемкости. Ясно, что для выявления влияния тактичности на C_p^o микроструктурных аналогов ПС необходимо изучить их теплоемкости в одном и том же физическом состоянии.

В работе [7] опубликованы численные данные о теплоемкости атактического ПС в стеклообразном и высокоэластическом состояниях для области 0–600 К, рекомендуемые для использования. Кроме того, для интервала $T < 5$ К зависимость $C_p^\circ = f(T)$ представлена эмпирическим уравнением

$$C_p^\circ = \exp[-0.0738699(\ln T)^3 + 0.25189(\ln T)^2 + 2.90478(\ln T) - 5.21616] \quad (\text{A})$$

с погрешностью 8.6%. Для интервала 10–240 К – выражением

$$C_p^\circ = \exp[-0.098338(\ln T)^3 - 1.300958(\ln T)^2 + 6.5499(\ln T) - 8.13566] \quad (\text{B})$$

Численные значения C_p° воспроизводятся с погрешностью $\pm 0.5\%$. Для области 200–360 К подобрано уравнение

$$C_p^\circ = 7.7551 \times 10^5 T^{-2} + 0.53447T - 41.58 \quad (\text{B})$$

(погрешность $\pm 0.5\%$).

В высокоэластическом и жидкокристаллическом состояниях C_p° описывается линейным уравнением

$$C_p^\circ = 95.12 + 0.2653T, \quad (\text{Г})$$

которое воспроизводит значение теплоемкости с погрешностью $\pm 2.5\%$. В уравнениях (А)–(Г) значения C_p° выражены в Дж/К моль в расчете на повторяющееся мономерное звено ПС. Заметим, что выражения (Б) и (В) могут быть использованы для изотактического и синдиотактического ПС в аморфном состоянии для интервала 50–356 К и 50–354 К соответственно. Для применения уравнений (А) и (Б) для этих ПС при $T < 50$ К необходимо уточнить коэффициенты при T , исходя из имеющихся экспериментальных данных. Численные значения теплоемкостей рассматриваемых микроструктурных аналогов для области 0–600 К приведены в разделе “Термодинамические функции”.

В заключение отметим, что в работе [7] показано, что теплоемкость скелетных колебаний макромолекул атактического и изотактического ПС хорошо описывается двухпараметровой функцией теплоемкости Тарасова [54]

$$C_{1,3} = D_1\left(\frac{\theta_1}{T}\right) - \frac{\theta_3}{\theta_1} \left[D_1\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - D_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right) \right], \quad (\text{Д})$$

где $C_{1,3}$ – теплоемкость веществ цепочечной структуры (на это указывает индекс “1”) с учетом взаимодействия цепей (индекс “3”); D_1 и D_3 – символы функций теплоемкости Тарасова и Дебая соответственно (вид функций d_1 и d_3 приведен, например, в работе [55], где они обозначаются как D_1 и D_3). В уравнении (Д) $\theta_1 = 283.5$ К, а $\theta_3 = 47.9$ К. Интересно, что при переходе к описанию скелетной теплоемкости кристаллического изотактического ПС θ_1 остается неизменной, а θ_3 становится равной 110.5 К. Оказалось, что это характерно и для других полимеров. Согласно работе [54], отношение θ_3/θ_1 является характеристикой межцепного взаимодействия. Для аморфного атактического ПС оно равно 0.2, а кристаллического изотактического – 0.4. Получается, что в кристаллическом ПС межцепное взаимодействие в 2 раза больше, чем в аморфном.

Wunderlich [7] показал, что для атактического ПС при $T < 5$ К $C_p^\circ \sim T^3$. При подготовке настоящего обзора авторы определили показатели степени при T в фрактальном варианте функции теплоемкости Дебая [56] для интервала 0–55 К, исходя из имеющихся экспериментальных данных о C_p° , способом, описанным в работе [57]. Получилось, что для всех ПС показатель степени (фрактальная размерность) равен 3 в интервале 5–15 К. Далее с ростом T значения для всех ПС убывают до 1.1 при 25 К и остаются неизменными до $T = 50$ К, и это характерно для многих цепных полимеров.

Сверхшитые и сшитые ПС. В работе [28] изучена температурная зависимость теплоемкости сверхшитого ПС в области 20–560 К. Образец исследуемого ПС приготовлен в лаборатории Даванкова (ИНЭОС, РАН, Москва) добавлением к сшитому ПС (сополимеру стирола с 0.3 мол. % дивинилбензола) небольшого количества монохлордиметилового эфира, обеспечивающего 100%-ную сшивку фенильных групп в макромолекулах указанного сополимера [1]. На рис. 2 приведены зависимости C_p° от T сверхшитого ПС, исходного сшитого сополимера и для сравнения – атактического ПС [7].

Видно, что в интервале 20–180 К C_p° сверхшитого ПС меньше, чем атактического ПС, причем различие теплоемкостей достигает 20% при $T \sim 100$ К (точка 3). У сверхшитого ПС отсутствует стеклование. У исходного образца в интервале 400–540 К имеет место плавный прогиб зависимости C_p° от T , связанный, по-видимому, с небольшим экзотермическим процессом, протекающим

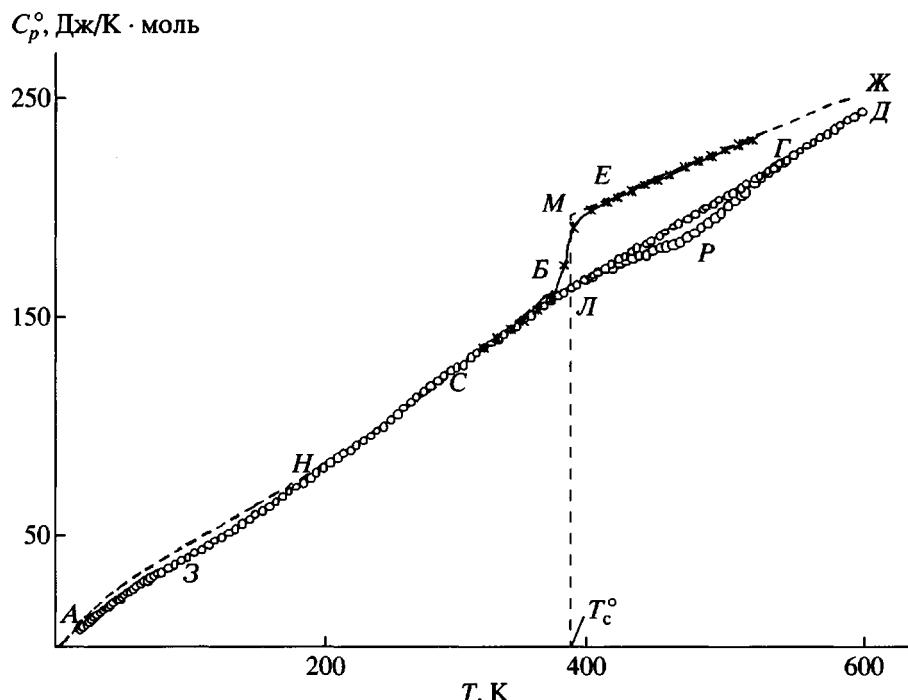


Рис. 2. Теплоемкость сверхсшитого ПС: АНБВРГД – начальные измерения, СВГД – повторные измерения, СБЕЖ – сополимер стирола с дивинилбензолом (0.3 мол. %), АБЕЖ – атактический полимер (АБ – стеклообразный, БЕ – в интервале расстекловывания, ЕЖ – высокоэластичный), ЛМ – увеличение теплоемкости при расстекловывании сополимера с дивинилбензолом и атактического ПС.

в полимере при нагревании его в ходе измерения теплоемкости, обусловленным, вероятно, некоторым упорядочением структурных элементов макромолекул. В последующих измерениях C_p° , после охлаждения образца от 540 до 270 К, упомянутый прогиб не проявлялся. На зависимости C_p° от T сверхсшитого ПС четко проявляется расстекловывание в интервале 365–380 К – в том же, что и для атактического ПС. В области 200–365 К (до температуры начала расстекловывания) теплоемкости атактического и сверхсшитого ПС совпадают в пределах погрешности измерений (0.2–0.3%). По экспериментальным данным о теплоемкости сверхсшитого ПС для $T < 120$ К подобраны характеристические температуры $\theta_3 = 100.7$ К и $\theta_1 = 111.3$ К двухпараметровой функции теплоемкости Тарасова [54]. Оказалось, что $\theta_3/\theta_1 = 0.9$. Как уже отмечалось, указанное соотношение является параметром, характеризующим межцепное взаимодействие, которое, согласно работе [54], изменяется от 0 до 1. Получается, что у сверхсшитого ПС энергии межцепного и внутрицепного взаимодействия близки, т.е. он представляет собой пространст-

венный полимер, в отличие, например, от атактического ПС, у которого $\theta_3/\theta_1 = 0.2$ [7].

Авторы работы [20], изучившие C_p° свитых ПС – сополимеров стирола с дивинилбензолом, содержащих от 1 до 12 мас. % дивинилбензола, выявили, что все они имеют практически одинаковую теплоемкость. В области от 300 К до соответствующих температур стеклования (полимеры стеклообразные) C_p° описывается выражением

$$C_p^{\circ} = -15.30 + 0.4768T,$$

а в области от T_c° до 550 К (полимеры высокоэластичные) – уравнением

$$C_p^{\circ} = 69.04 + 0.3245T$$

Эти формулы воспроизводят экспериментальные значения C_p° с погрешностью ± 1.3 и $\pm 0.6\%$ соответственно.

Полидейтеростиролы. В работе [27] опубликованы результаты калориметрических исследований влияния замещения водорода дейтерием на теплоемкость и другие термодинамические свой-

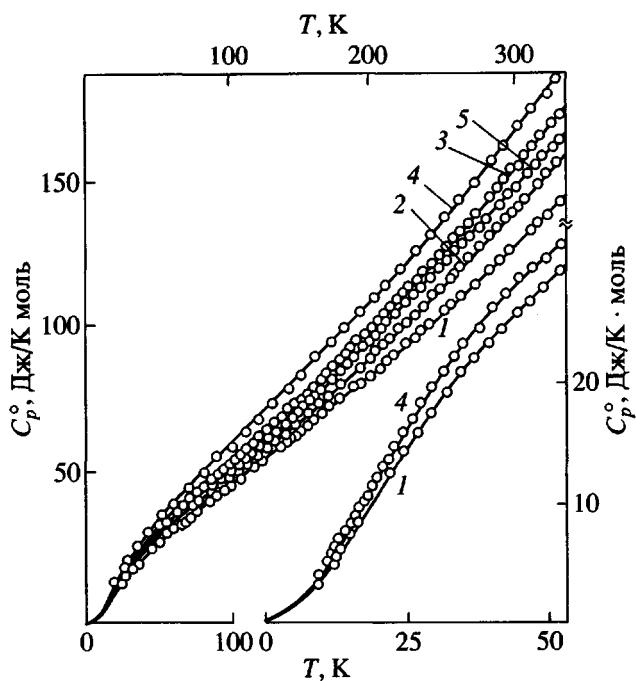
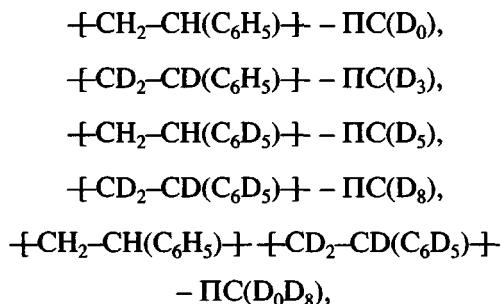


Рис. 3. Теплоемкость дейтерированных ПС: 1 – ПС(D₀), 2 – ПС(D₃), 3 – ПС(D₅), 4 – ПС(D₈), 5 – ПС(D₀D₈) (в расчете на 0.5 моля повторяющихся звеньев сополимера) в области 0–330 К [27].

ства ПС. Формулы повторяющихся звеньев изученных полимеров и их обозначения следующие:



Полимеры аморфные, в изученной области температур 7–330 К они находились в стеклообразном состоянии. Результаты измерений C_p^o представлены на рис. 3. Видно, что замещение водорода дейтерием вызывает увеличение теплоемкости, причем при полном замещении она возрастает более чем на 20%. Характер и особенности температурной зависимости теплоемкости у всех изученных в работе полимеров одинаковы. Это обусловлено идентичностью структуры их макромолекул и физических состояний. Увеличение теплоемкости полидейтеростиролов ПС(D₃), ПС(D₅), ПС(D₈) по сравнению с обычным ПС ПС(D₀) – $\Delta C_p^o = C_p^o(\text{ПС(D}_{1-8}\text{)}) - C_p^o(\text{ПС(D}_0\text{)})$ пропорционально

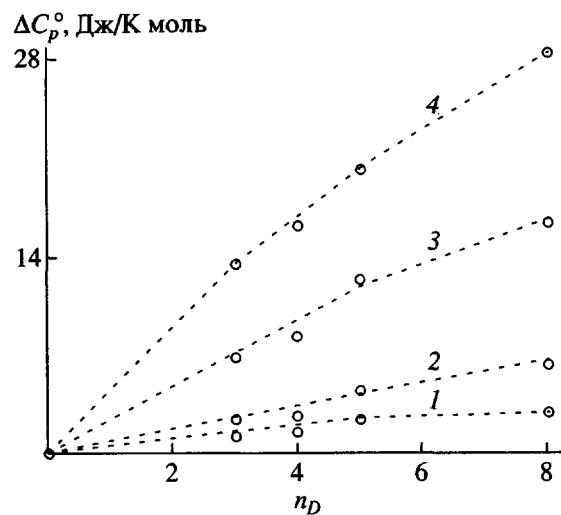


Рис. 4. Зависимость увеличения теплоемкости ПС от числа атомов дейтерия в повторяющемся звене полимера при различных температурах: 50 (1), 100 (2), 200 (3) и 300 К (4) [27].

числу атомов дейтерия n_D в замещенных полимерах и температуре (рис. 4). Эти экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии с теорией изотопных эффектов [58]. Согласно ей, замещение водорода дейтерием приводит к тому, что как “акустические”, так и “оптические” колебания у дейтерированных соединений возбуждаются при несколько меньших температурах, чем у их противных аналогов. В этой связи при одной и той же температуре колебательный вклад в C_p^o дейтеросоединений больше. Как видно из графика (рис. 4), при $T = 100$ К и ниже изотермы $\Delta C_p^o = f(n_D)$ представляют собой линейную функцию n_D . При более высоких температурах происходит некоторое отклонение от указанной зависимости. Отметим также, что в пределах погрешности измерений увеличение теплоемкости ΔC_p^o не зависит от расположения атомов дейтерия в повторяющемся звене полимера.

Сополимер ПС(D₀D₈) представляет собой разнозвездный полимер [59], молекулы которого состоят из статистически расположенных повторяющихся звеньев стирола и дейтеростирола. Оказалось, что теплоемкость сополимера больше C_p^o обычного ПС в среднем на 7–8% и, наоборот, теплоемкость его на 5–7% меньше, чем у ПС(D₈). Это в обоих случаях эквивалентно изменению C_p^o гомополимеров при 330 К на 28–35 Дж/К моль.

В работе [20] выполнена обработка экспериментальных данных по полидейтеростиролам [27] по системе ATHAS [60]. Показано, что C_p° ПС(D_8) в интервале 10–16 К описывается дебаевской функцией теплоемкости с $\theta_D = 90.4$ К. В области 10–100 К скелетный вклад в C_p° того же полимера меняется в соответствии с двухпараметрической функцией теплоемкости Тарасова с характеристическими температурами $\theta_3 = 55.0$ К и $\theta_1 = 241$ К. С учетом вкладов в C_p° групповых колебаний получено совпадение рассчитанных и экспериментальных значений C_p° с погрешностью $(0.4 \pm 1.4)\%$ в области 10–330 К. Расчет C_p° этим способом сделан до 1000 К. Сравнивая характеристические температуры θ_1 для ПС(D_8) и обычного ПС(D_0), авторы [60] выявили, что у ПС(D_8) она на $\sim 16\%$ меньше, чем у ПС(D_0). Отсюда был сделан вывод, что именно это обуславливает увеличение C_p° у дейтерированного аналога на 10–20% по сравнению с C_p° полимера ПС(D_0). Роль групповых колебаний в изотопном эффекте теплоемкости они считают незначительной.

Для частично дейтерированного ПС(D_3) аналогично получено в области 90–160 К $\theta_3 = 48.8$ К, $\theta_1 = 278$ К. С учетом вкладов групповых колебаний данные расчетов C_p° совпадают с экспериментальными значениями C_p° [27] с погрешностью $1.4 \pm 1.8\%$. Расчет C_p° для ПС(D_3) выполнен также до 1000 К.

Поли- α -метилстирол. В работах [40, 61] опубликованы результаты калориметрических измерений C_p° поли- α -метилстирола в области 60–300 К с погрешностью в пределах 0.5%. В изученной области температур полимер стеклообразный. Температурная зависимость теплоемкости не имеет каких-либо особенностей – она плавно увеличивается с ростом температуры. Теплоемкость экстраполирована от 60 до 0 К по двухпараметрическому уравнению Тарасова для цепных структур

$$C_p^{\circ} = 2 \{ D_1(\theta_1/T - (\theta_3/\theta_1)) [D_1(\theta_3/T) - D_3(\theta_3/T)] \},$$

где d_1 и d_3 – символы функций теплоемкости Тарасова и Дебая соответственно, $\theta_1 = 645$ К и $\theta_3 = 226$ К – характеристические температуры. Они найдены по экспериментальным данным о C_p° . С указанными значениями θ_1 и θ_3 уравнение описывает экспериментальные значения C_p° в интервале 60–100 К с погрешностью 0.3%.

В работе [20] на ДСК выполнены измерения C_p° поли- α -метилстирола для области 300–400 К. В этой области температур полимер находится в стеклообразном ($300 - T_c^{\circ}$) и высокоэластическом ($T_c^{\circ} - 490$ К) состояниях. Теплоемкость стеклообразного полимера описывается уравнением

$$C_p^{\circ} = 29.42 + 0.4498T - 1.280 \times 10^6 T^2,$$

а высокоэластического

$$C_p^{\circ} = -6.43 + 0.5758T$$

Вычисленные по этим уравнениям значения C_p° совпадают с измеренными экспериментально в пределах $\pm 1\%$. По экспериментальным данным о C_p° найдены значения характеристических температур $\theta_1 = 450.1$ К и $\theta_3 = 47.5$ К, и методом ATHAS оценена теплоемкость поли- α -метилстирола вплоть до 1000 К.

Поли- n -метилстирол. В работе [20] выполнены измерения C_p° поли- n -метилстирола на ДСК в области 300–500 К. По результатам измерений найдены зависимости C_p° от T для стеклообразного и высокоэластического поли- n -метилстирола. В интервале $300 - T_c^{\circ}$ ($T_c^{\circ} = 380$ К) теплоемкость полимера в стеклообразном состоянии описывается уравнением

$$C_p^{\circ} = -3.54 + 0.5138T$$

с погрешностью 0.2%.

В интервале $T_c^{\circ} - 500$ К C_p° полимера в высокоэластическом состоянии воспроизводится уравнением

$$C_p^{\circ} = 90.85 + 0.3564T$$

с погрешностью 0.3%.

По экспериментальным данным о C_p° подобраны характеристические температуры $\theta_3 = 86.6$ К и $\theta_1 = 283.5$ К в уравнении теплоемкости Тарасова

для цепных полимеров, и методом ATHAS [60] оценена C_p° для области 0–1000 К.

Галогензамещенные ПС. В работе [20] выполнены измерения C_p° на ДСК поли-4-фторстирола в области 130–350 К, поли-4-хлорстирола, поли-4-бромстирола, поли-4-иодстирола – в области 300–550 К. По результатам измерений найдены аналитические зависимости C_p° от T для стеклообразных и высокоэластических полигалогенстиролов.

Ниже представлены уравнения, описывающие экспериментальные значения теплоемкости полигалогенстиролов, температурные интервалы и погрешности, с которыми уравнения воспроизводят данные измерений C_p° :

для поли-4-фторстирола в стеклообразном состоянии в интервале $130 - T_c^{\circ}$ ($T_c^{\circ} = 384$ К) с погрешностью 0.2%:

$$C_p^{\circ} = 44.84 + 5.21 \times 10^{-3}T + 7.476 \times 10^{-4}T^2;$$

для поли-4-хлорстирола в стеклообразном состоянии в интервале $300 - T_c^{\circ}$ ($T_c^{\circ} = 406$ К) с погрешностью 0.2%:

$$C_p^{\circ} = -4.20 + 0.4806T,$$

в высокоэластическом состоянии в интервале $T_c^{\circ} - 550$ К с погрешностью 0.3%:

$$C_p^{\circ} = 112.57 + 0.2775T;$$

для поли-4-бромстирола в стеклообразном состоянии в интервале $300 - T_c^{\circ}$ ($T_c^{\circ} = 410$ К) с погрешностью 0.2%:

$$C_p^{\circ} = 6.33 + 0.4649T;$$

в высокоэластическом состоянии в интервале $T_c^{\circ} - 550$ К с погрешностью 0.3%

$$C_p^{\circ} = 113.94 + 0.2801T;$$

для поли-4-иодстирола в стеклообразном состоянии в интервале $300 - T_c^{\circ}$ ($T_c^{\circ} = 424$ К) с погрешностью 0.2%:

$$C_p^{\circ} = 7.18 + 0.4945T,$$

в высокоэластическом состоянии в интервале $T_c^{\circ} - 550$ К с погрешностью 0.3%

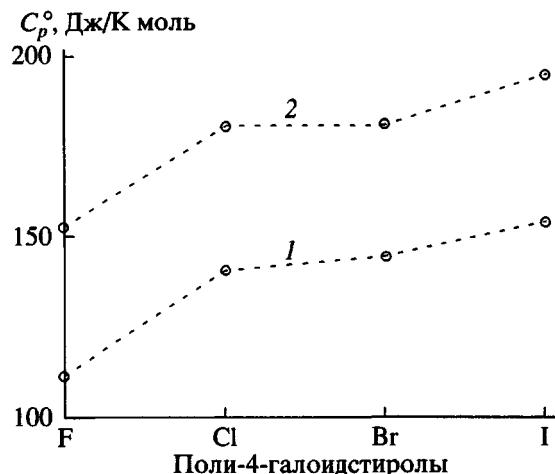


Рис. 5. Изотермы теплоемкостей стеклообразных полигалоидстиролов. $T = 298.15$ (1) и 380 К (2).

$$C_p^{\circ} = 139.02 + 0.2730T$$

На рис. 5 представлены изотермы теплоемкостей полигалоидстиролов в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Видно, что в обоих случаях теплоемкость возрастает при переходе от фторзамещенного ПС к хлор-, бром- и иодзамещенным. Интересно, что замена атома хлора на атом брома увеличивает C_p° намного меньше, чем F на Cl и Br на I. Такой характер изменения теплоемкости определяется, по-видимому, снижением интенсивности межмолекулярного взаимодействия при переходе от F-к I-замещенным ПС. Это обусловлено, с одной стороны, увеличением атомных радиусов от F к Cl, Br и I (0.64, 0.99, 1.14 и 1.33 Å [62]), что приводит к увеличению расстояний между макромолекулами, а с другой – уменьшением диполь-дипольного взаимодействия между ними из-за уменьшения дипольных моментов связей углерод–галоген при переходе от F к I (электроотрицательности F, Cl, Br, I и С по Полингу составляют 4.0, 3.0, 2.8, 2.5 и 2.5 соответственно).

Политрикарбонилхромстирол. Политрикарбонилхромстирол изучен в области 5–340 К. Зависимость его теплоемкости от температуры не имеет каких-либо особенностей: она плавно увеличивается с ростом температуры.

Параметры стеклования и стеклообразного состояния

Параметры стеклования и стеклообразного состояния приведены в табл. 2. Температуры стеклования определены в основном по точке

Таблица 2. Параметры стеклования и стеклообразного состояния ПС

Полимер	T_c^o , К	$\Delta C_p^o(T_c^o)$	$S_c^o(0)$	S_k^o	$H_c^o(0) - H_k^o(0)$, кДж/моль	Литература
		Дж/К моль				
ПС атактический	373	31	—	8	—	[7, 20]
ПС изотактический	358	31	12	8	6.8	[17, 51]
ПС синдиотактический	354	31	8	7.6	5.4	[25]
Полиоктадейтеростирол	371	30	—	8		Настоящая работа
Поли-1-монодейтеростирол	375	28	—	7	—	
Поли-2,2-дидейтеростирол	377	32	—	8	—	
Поли-1,2,2-тридейтеростирол	374	25	—	7	—	
Поли-4,5,6,7,8-пентадейтеростирол	375	26	—	7	—	
Сополимер стирола с дейтеростиролом (1 : 1) (0.5 моль)	376	30	—	8	—	»
Сшитые ПС – сополимеры стирола с дивинилбензолом (от 0.5 до 9 мол. %)	383–422	30–25	—	8–6	—	[20]
Поли- α -метилстирол	441	25	—	6	—	[20]
Поли- n -метилстирол	380	35	—	9	—	[20]
Поли-4-фторстирол	384	33	—	8	—	[20]
Поли-4-хлорстирол	406	31	—	8	—	[20]
Поли-4-бромстирол	410	32	—	8	—	[20]
Поли-4-иодстирол	424	38	—	10	—	[20]

перегиба на температурных зависимостях теплоемкости или энтропии методом, описанным в работе [63]. Погрешность определений T_c^o составляет обычно ± 1 К. Практически для всех полимеров T_c^o определены по данным измерений C_p^o в динамических калориметрах, для полидейтеростиролов – методом ДТА при скорости нагревания образцов 0.01 град/с, поли- α -метилстирола, поли- n -метилстирола, галогензамещенных ПС–ДСК при скорости нагревания калориметрической ячейки с образцом 0.17 град/с. Полученные значения T_c^o не приведены к нулевой скорости нагревания, поэтому они несколько завышены. Например, T_c^o атактического ПС по данным адабатической вакуумной калориметрии составляет 373 К [17], а по данным ДСК при скорости нагревания 0.17 град/с –

378 К [20]; авторами настоящего обзора методом ДТА при скорости нагревания вещества 0.01 град/с получено то же значение $T_c^o = 378$ К.

Увеличение теплоемкости ПС ΔC_p^o при температуре стеклования T_c^o определяли графически по зависимостям $C_p^o - T$ полимеров в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Для полидейтеростиролов соответствующие зависимости $C_p^o = f(T)$, необходимые для определения $\Delta C_p^o(T_c^o)$, были получены в дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2 [64] авторами настоящей работы вместе с Н.К. Лебедевым (результаты публикуются впервые).

Наличие зависимостей $C_p^o = f(T)$ для аморфного и кристаллического состояний изотактического и синдиотактического ПС, а также температур и энталпий физических превращений позволило сделать оценки разности энталпий полимеров в стеклообразном и кристаллическом состояниях при $T = 0$ К – $H_c^o(0) - H_k^o(0)$ и нулевой (остаточной) энтропии ПС в стеклообразном состоянии при 0 К – $S_c^o(0)$. Метод получения зависимости $C_p^o = f(T)$ полимеров в аморфном $C_p^o(a)$ и кристаллическом $C_p^o(k)$ состояниях по экспериментальным данным о теплоемкости частично кристаллических полимеров описан в работе [47]. Вычисления $H_c^o(0) - H_k^o(0)$ и $S_c^o(0)$ и конфигурационной энтропии стекла S_k^o выполнены по уравнениям, приведенным, например, в работе [48]. Для стекающих, но не кристаллизующихся полимеров S_k^o оценивали по формуле, также содержащейся в работе [48]. Поскольку S_k^o полимеров обычно близка к значениям их $S_c^o(0)$, при расчете абсолютных энтропий аморфных полимеров принимают $S_k^o \approx S_c^o(0)$. Заметим, что T_c^o поли- α -метилстирола на 61 К больше, чем у его структурного изомера поли- n -метилстирола.

Все изученные полидейтеростиролы – атактические, аморфные, высокомолекулярные полимеры ($M > 10^5$). Их T_c^o определены практически одним и тем же методом – ДТА при нагревании образцов с близкими скоростями. Это дает возможность сравнить полученные результаты с целью выявления влияния места и степени замещения атомов водорода на дейтерий в ПС на температуру стеклования для атактического ПС, полученную тем же методом ($T_c^o = 378$ К). Она несколько отличается от значения, приведенного в табл. 2, что обусловлено, по-видимому, методическими причинами ее определения. Видно, что полное замещение водорода дейтерием приводит к снижению T_c^o на 7 К. Этого можно было ожидать в соответствии с теорией изотопных эффектов [58], согласно которой, замещение водорода дейтерием в углеводородных полимерах приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия. Ясно, что следствием этого является возбуждение сегментальной подвижности полимеров при более низкой температуре.

Проявилось некоторое влияние микроструктуры (тактичности) ПС на T_c^o . Увеличение содержания дивинилбензола в сополимере приводит к росту числа сшивок между макромолекулами и увеличению T_c^o . Judovits и соавторы [20] привели эмпирическое уравнение, описывающее изменение T_c^o от содержания сшивок (x , мол. %) в сополимере стирола с дивинилбензолом

$$T_c^o = 382(1 + 8.32 \times 10^{-3}x)$$

Оно воспроизводит экспериментальные данные (табл. 2) с погрешностью около ± 7 К. Получилось, что T_c^o повышается на ~3.2 К при росте количества сшивок в полимере на 1 мол. % [20].

Температуры стеклования галоидзамещенных ПС увеличиваются при переходе от фтор- к иодзамещенному. Возможно, это вызывается ростом стерических затруднений при возбуждении движения сегментов макромолекул рассматриваемых стиролов, учитывая, что атомные радиусы заместителей увеличиваются более чем вдвое при переходе от фтора к иоду.

Отметим, что повышение теплоемкости при расстекловывании всех изученных ПС лежит в пределах от 25 Дж/К моль при поли-1,2,2-тридейтеростирола до 38 Дж/К моль для поли-4-иодстирола. Согласно правилу Вундерлиха [66], это соответствует наличию от 2 до 3 “бусинок” – кинетически самостоятельных атомных групп в повторяющихся мономерных звеньях.

Конфигурационные энтропии ПС близки и составляют 6–10 Дж/К моль. Как уже отмечалось, S_k^o является основной частью S_c^o и это соответствует результатам, полученным для ПС.

По понятным причинам полимеры в стеклообразном (аморфном) состоянии обладают избыточной энталпией по сравнению с их кристаллическим состоянием. Этот избыток $H_c^o(0) - H_k^o(0)$ составляет 5.4 кДж/моль для синдиотактического ПС и 6.8 кДж/моль для изотактического. Погрешность полученных значений $H_c^o(0) - H_k^o(0)$ равна ~10%.

Термодинамические характеристики плавления

Из всех рассмотренных ПС термодинамические параметры плавления известны только для изотактического и синдиотактического полимеров, так как только они были получены в частич-

Таблица 3. Термодинамические характеристики плавления изотактического и синдиотактического ПС в расчете на 1 моль повторяющихся звеньев на 100%-ную кристалличность

Полимер	$T_{\text{пл}}^{\circ}$, К	$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$, Дж/К моль	$\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пл}}^{\circ})$, Дж/К моль	Литература
Изотактический ПС	516	10	19.4	9	[66]
Синдиотактический ПС	558	8.8 ± 0.2	15.8 ± 0.8	2 ± 1	[25]
	558.65	8.57	15.88	—	[3]
	543	—	—	—	[52]

но кристаллическом состоянии; все другие атактические ПС существуют в аморфном состоянии.

Для изученных ПС термодинамические параметры плавления (табл. 3) определены при использовании динамических калориметров. За температуру плавления $T_{\text{пл}}^{\circ}$ принимали значение, соответствующее окончанию интервала плавления. При этом использовали обычно результаты опытов с наименьшей скоростью нагревания калориметра с веществом ($<2.7 \times 10^{-2}$ град/с) в соответствии с рекомендациями работы [19]. Энталпии плавления $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}(\alpha)$ вычисляли как разность интегралов C_p° от T в интервале плавления, полученных по кажущейся и нормальной кривым теплоемкости. В этой связи в экспериментах получали энталпии плавления $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}(\alpha)$ для степени кристалличности α . Расчеты мольной энталпии плавления полимеров 100%-ной кристалличности выполнены по формуле

$$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}(\alpha = 100\%) = \Delta H_{\text{пл}}^{\circ}(\alpha)/\alpha$$

Энтропии плавления $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$ вычислили по значениям энталпии и температуры плавления по формуле

$$\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}(\alpha = 100\%) = \Delta H_{\text{пл}}^{\circ}(\alpha = 100\%)/T_{\text{пл}}^{\circ}$$

Заметим, что термодинамические характеристики плавления синдиотактического ПС относятся, вероятно, к плавлению смеси α и β кристаллических форм полимера. Результаты работ [3] и [5] хорошо согласуются между собой, а температура плавления по данным работы [52] кажется заниженной.

Термодинамические функции

По экспериментальным данным о теплоемкости, температурам и энталпиям физических превращений ПС выполнены расчеты термодинами-

ческих функций, как правило, для области от 0 до 600 К (табл. 4). Для этого теплоемкость полимеров чаще всего экстраполировали от 5–10 К до 0 К по функции теплоемкости Дебая [47]

$$C_p^{\circ} = nD_3(\theta_D/T)$$

Параметры n и θ подбирали обычно так, чтобы это уравнение описывало экспериментальные значения C_p° или полученные по ним усредненные значения в интервале 5–15 К с погрешностью, не превышающей 1–1.5%. При расчете функций принимали, что при $T < 5$ –10 К приведенное выше уравнение воспроизводит теплоемкость полимера с той же погрешностью.

Так как теплоемкости галогензамещенных ПС были изучены в интервале 130–300 К, термодинамические функции для них рассчитаны для следующих температур: для поли-4-фторстиrolа в области 130–384 К, для поли-4-хлорстиrolа, поли-4-бромстиrolа и поли-4-иодстиrolа в области от 298.15 до 550 К.

Расчет $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ и $S^{\circ}(T)$ выполняли численным интегрированием зависимостей $C_p^{\circ} = f(T)$ и $C_p^{\circ} = f(\ln T)$ соответственно. При расчете энтропий стеклообразных полимеров учитывали значения их нулевых энтропий $S_c^{\circ}(0)$, принимая, что они соответствуют их конфигурационной энтропии S_k° (табл. 3). Функцию Гиббса $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ полимера вычислили по значениям $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ и $S^{\circ}(T)$. Погрешность значений функций в среднем 1–1.5% при $T < 20$ К, 0.5% в интервале температур 20–50 К, около 0.2% в области 50–340 К, 0.5–2.0% в области 340–600 К. Полученные значения функций могут быть рекомендованы для использования в соответствующих термодинамических и теплофизических расчетах.

Таблица 4. Термодинамические функции ПС при $p = 101.325$ кПа

T, K	$C_p^0, \text{Дж}/\text{К моль}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^\circ(T), \text{Дж}/\text{К моль}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
Атактический ПС ($-[\text{C}_8\text{H}_8]-, M = 104.151$) [7]				
Стеклообразное состояние				
5	0.8215	0.00103	8.2	0.0403
25	14.26	0.1439	16.9	0.278
50	28.01	0.6840	31.3	0.882
100	47.37	2.589	57.0	3.11
200	83.97	9.112	100.7	11.03
298.15	126.3	19.37	141.7	22.88
Высокоэластическое состояние				
400	201.2	35.54	188.0	39.65
500	227.8	56.99	235.7	60.87
600	254.2	81.09	279.6	86.66
Изотактический ПС ($-[\text{C}_8\text{H}_8]-, M = 104.151$) [66]				
Кристаллическое состояние				
5	0.399	0.00052	0.1367	0.00016
25	15.21	0.3215	15.17	0.2154
50	27.05	0.6386	21.03	0.4128
100	46.88	2.506	46.33	2.127
200	84.01	9.030	90.08	8.986
298.15	127.6	19.36	131.5	19.83
400	176.2	34.83	175.8	35.49
500	223.8	54.84	220.3	55.29
Жидкое состояние				
520	241.5	69.45	248.7	59.9
Стеклообразное состояние				
5	0.399	0.00052	12.1	0.0602
50	27.05	0.6386	33.00	1.013
100	46.88	2.506	58.33	3.327
200	84.01	9.030	102.1	11.39
298.15	127.6	19.36	143.5	23.42
Высокоэластическое состояние				
400	201.7	36.00	190.7	36.57
500	235.0	57.84	239.3	61.81
Синдиотактический ПС ($-[\text{C}_8\text{H}_8]-, M = 104.151$) [25]				
Кристаллическое состояние				
5	0.4366	0.0005	0.1457	0.000182
25	13.43	0.1325	7.969	0.0667
50	26.17	0.6379	21.47	0.4356
100	46.04	2.456	45.86	2.130
200	85.00	8.95	89.33	8.917
298.15	129.3	19.44	131.4	19.74
400	174.5	34.91	175.7	35.38
500	218.8	54.58	219.4	55.14
Жидкое состояние				
600	259.6	87.44	279.0	79.93

Таблица 4. Продолжение

<i>T</i> , К	<i>C_p⁰</i> , Дж/К моль	<i>H⁰(T) – H⁰(0)</i> , кДж/моль	<i>S⁰(T)</i> , Дж/К моль	<i>–[G⁰(T) – H⁰(0)]</i> , кДж/моль
Стеклообразное состояние				
5	0.437	0.0005	7.7	0.0382
25	13.43	0.1325	15.6	0.2567
50	26.17	0.6379	29.1	0.8156
100	46.04	2.456	53.5	2.890
200	85.00	8.950	96.93	10.44
298.15	129.3	19.44	139.0	22.01
Высокоэластическое состояние				
400	199.3	36.21	186.8	38.51
500	229.5	57.65	234.5	59.60
Полидейтеростирол ($-[C_8D_8]-$, $M = 112.200$) [27]				
Стеклообразное состояние				
5	0.9454	0.00114	8.2	0.038
25	15.88	0.1602	17.9	0.288
50	30.93	0.7645	34.1	0.939
100	53.81	2.904	62.8	3.377
200	100.4	10.47	113.4	12.21
298.15	154.8	22.95	163.5	25.77
Поли(дайтеростирол) (дайтерий в фенильном радикале) ($-[C_8D_5H_3]-$, $M = 111.196$) [27]				
Стеклообразное состояние				
5	0.648	0.00076	7.2	0.035
25	15.51	0.1569	17.6	0.284
50	30.47	0.7518	33.5	0.926
100	51.90	2.844	61.7	3.325
200	96.31	10.16	110.7	11.97
298.15	146.6	22.09	158.5	25.17
Полидейтеростирол (дейтерированный в цепи) ($-[C_8D_3H_5]-$, $M = 107.170$) [27]				
Стеклообразное состояние				
5	0.432	0.00056	7.1	0.035
25	14.90	0.1439	16.6	0.271
50	29.32	0.7179	31.9	0.878
100	50.29	2.738	59.0	3.164
200	90.78	9.731	105.9	11.45
298.15	139.8	20.99	151.0	24.04
Сополимер стирола с дайтеростиролом (1 : 1) ($-[C_{16}H_8D_8]-$, $M = 216.351$) [27]				
Стеклообразное состояние				
5	0.905	0.00111	8.3	0.0403
25	30.20	0.3079	26.4	0.3526
50	59.21	1.440	56.6	1.390
100	100.2	5.455	110.7	5.615
200	183.3	19.54	204.9	21.44
298.15	279.1	42.58	299.4	46.69

Таблица 4. Продолжение

T, K	$C_p^o, \text{Дж/К моль}$	$H^o(T) - H^o(0), \text{кДж/моль}$	$S^o(T), \text{Дж/К моль}$	$-[G^o(T) - H^o(0)], \text{кДж/моль}$
Сверхсшитый ПС (полистирольная сетка) ($-[\text{C}_8\text{H}_8]-, M = 104.151$) [28]				
Стеклообразное состояние				
5	0.199	0.00026	8.1	0.0402
25	11.37	0.1002	13.7	0.2422
50	23.27	0.5415	25.5	0.7335
100	41.61	2.118	46.4	2.524
200	82.86	8.244	87.3	9.206
298.15	128.7	18.62	128.9	19.81
400	169.3	33.80	172.3	35.12
500	206.5	52.63	214.2	54.47
Поли- α -метилстирол ($-[\text{C}_9\text{H}_{10}]-, M = 118.178$) [20, 39]				
Стеклообразное состояние				
5	0.805	0.00096	6.1	0.0303
25	14.60	0.1446	14.9	0.2268
50	30.20	0.7133	30.1	0.7896
100	56.20	2.882	59.1	3.026
200	102.0	10.82	112.3	11.64
250	126.0	15.18	131.6	17.71
298.15	149.8	21.82	155.8	24.63
400	201.3	39.69	207.0	43.11
Высокоэластическое состояние				
490	275.7	61.19	255.2	63.85
Поли- n -метилстирол ($-[\text{C}_9\text{H}_{10}]-, M = 118.178$) [20]				
Стеклообразное состояние				
5	0.805	0.00096	9.1	0.0445
25	14.6	0.1446	17.9	0.3029
50	30.2	0.7133	33.1	0.9417
100	56.2	2.882	62.1	3.328
200	102	10.82	115.3	12.24
298.15	149.8	21.82	158.8	25.53
Высокоэластическое состояние				
400	233.4	40.36	212.4	44.60
500	269.1	65.49	268.3	68.66
Политрикарбонилхромстирол ($-[\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{Cr}]-, M = 240.179$) [Настоящая работа]				
(приведены значения $S^o(T)$ без учета $S^o(0)$)				
Стеклообразное состояние				
5	0.985	0.0012	0.3295	0.000412
25	26.35	0.2579	15.69	0.1342
50	57.45	1.341	44.48	0.8827
100.00	105.7	5.410	98.94	4.484
200.00	185.3	19.95	196.6	19.37
298.15	265.7	41.99	285.2	43.04
Поли-4-фторстирол ($-[\text{C}_8\text{H}_7\text{F}]-, M = 122.142$) [20]				
(приведены $H^o(T) - H^o(130)$, $S^o(T) - S^o(130)$ и $-[G^o(T) - G^o(130)]$)				
Стеклообразное состояние				
130	57.47	0	0	0
200	74.74	4.586	27.96	1.007
290	107.7	12.71	61.11	5.016
298.15	111.3	13.60	64.15	5.527
384	155.1	24.96	97.39	12.44

Таблица 4. Окончание

T, K	C_p^0 , Дж/К моль	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/К моль	$-[G^\circ(T) - G^\circ(0)]$, кДж/моль
Поли-4-хлорстирол ($-[C_8H_7Cl]$ –, $M = 138.597$) [20] (приведены $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, $S^\circ(T) - S^\circ(298.15)$ и $-[G^\circ(T) - G^\circ(298.15)]$)				
Стеклообразное состояние				
298.15	140.9	0	0	0
400	190.4	16.87	48.33	2.458
Высокоэластическое состояние				
500	251.3	40.42	100.7	9.935
550	265.2	53.33	125.3	15.59
Поли(4-бромстирол) ($-[C_8H_7Br]$ –, $M = 183.048$) [20] (приведены $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, $S^\circ(T) - S^\circ(298.15)$ и $-[G^\circ(T) - G^\circ(298.15)]$)				
Стеклообразное состояние				
298.15	144.9	0	0	0
400	192.3	17.17	49.21	2.511
Высокоэластическое состояние				
500	254.0	40.84	101.8	10.07
550	268.0	53.89	126.7	15.79
Поли-4-иодстирол ($-[C_8H_7I]$ –, $M = 230.048$) [20] (приведены $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, $S^\circ(T) - S^\circ(298.15)$ и $-[G^\circ(T) - G^\circ(298.15)]$)				
Стеклообразное состояние				
298.15	154.6	0	0	0
400	205.0	18.31	52.48	2.678
Высокоэластическое состояние				
500	275.5	43.53	108.4	10.69
550	289.2	57.64	135.3	16.79

Таблица 5. Стандартные энталпии сгорания и термодинамические параметры образования ПС при $T = 298.15$ К и $p^\circ = 101.325$ кПа [13, 39]

Полимер	Физическое состояние	$-\Delta H_c^\circ$	ΔH_f°	ΔG_f°	$-\Delta S_f^\circ$, Дж/К моль	$-\lg K_f^\circ$
		кДж/моль				
Атактический ПС	с	4326.0 ± 0.8	34.6 ± 0.8	161.6 ± 1.8	426.2 ± 2.0	28.4
Изотактический ПС	с	4324.8 ± 1.2	33.4 ± 1.3	160.0 ± 1.9	424.7 ± 2.0	28.1
	к	4318.0 ± 1.8	26.5 ± 1.8	156.7 ± 2.2	436.5 ± 1.5	27.5
Поли- α -метилстирол	с	5003.7 ± 1.6	33.0 ± 1.6	175.3 ± 2.1	477.2 ± 1.8	30.8

Стандартные термодинамические характеристики образования ПС из простых веществ

В табл. 5 приведены опубликованные к настоящему времени стандартные энталпии сгорания ΔH_c° , энталпии ΔH_f° , энтропии ΔS_f° , функции

Гиббса ΔG_f° образования и логарифмы $\lg K_f^\circ$ реакций образования атактического, изотактического ПС и поли- α -метилстирола из простых веществ при стандартном давлении $p^\circ = 101.325$ кПа.

Значения ΔH_f° , ΔS_f° , ΔG_f° и $\lg K_f^\circ$ вычислены по полученным калориметрически стандартным

энтальпиям сгорания [13] и абсолютным энтропиям (табл. 4), а также энталпиям образования жидкой воды и газообразного диоксида углерода, энтропиям углерода в форме графита и газообразного водорода, опубликованным в справочной литературе [67].

Методики соответствующих расчетов приведены в работе [11].

По экспериментальным данным об энталпиях сгорания стеклообразного поли- α -метилстирола различной степени полимеризации P_n [13, 68] при $T = 298.15$ К и $p^\circ = 101.325$ кПа авторами работ [11, 68] сделано заключение о влиянии ММ полимера на ΔH_c° : $M_n = P_n M$, где M_n – молекулярная масса полимера, M – масса повторяющегося мономерного звена. По данным работы [68]

P_n	11	19	32	46
$-\Delta H_c^\circ$,	4998 ± 1.1	5002 ± 1.3	5003.4 ± 1.1	5003.2 ± 1.2

кДж/моль

Для $P_n = 13000$ и 34000 значение $\Delta H_c^\circ = -5003.7 \pm 0.6$ [13]. Видно, что при изменении P_n от 11 до 30 значения ΔH_c° немного возрастают, а далее вплоть до $P_n = 34000$ они постоянны и совпадают в пределах погрешностей экспериментов по определению энталпий сгорания. Получается, что для поли- α -метилстирола с $M_n > 5 \times 10^3$ значение ΔH_c° не зависит от ММ полимера, что характерно и для других термодинамических свойств полимеров [69].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Даванков В.А., Цюрупа М.П., Пастухов А.В., Маслова Л.А., Ильин М.М., Павлова Л.А., Андреева А.И., Тарабаева О.Г. // Природа. 1997. № 10. С. 51.
2. Forster K.H., Jauler G. // Kunststoffe. 1995. В. 85. № 10. S. 1541.
3. Белов Г.П. // Пласт. массы. 1998. № 3. С. 25.
4. Kaminsky W., Park Y.W. // Macromol. Chem., Rapid. Commun. 1995. V. 16. № 5. P. 343.
5. Tsuigura M.P., Maslova L.A., Andreeva A.I., Mrachkovskaya T.A., Davankov V.A. // Reactive Polymers. 1985. V. 75. P. 69.
6. Цюрупа М.П., Ослонович Ю.В., Нистратов А.Н., Радченко Л.Г., Даванков В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 6. С. 964.
7. Gaur U., Wunderlich B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. № 2. P. 313.
8. Лебедев Б.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1979.
9. Цветкова Л.Я., Лебедев Б.В., Лебедев Н.К. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 3. С. 798.
10. Joshi R.M. // J. Polym. Sci. 1962. V. 56. P. 313.
11. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Ч. II. М.: МГУ, 1966. С. 13.
12. Кирьянов К.В., Тельной В.И. // Тр. по химии и хим. технологии. Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1975. Вып. 4. С. 109.
13. Joshi R.M., Zvolinski B.J. // Macromolecules. 1968. V. 1. № 1. P. 25.
14. Лебедев Б.В., Литягов В.Я. // Термодинамика органических соединений / Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1976. Вып. 5. С. 89.
15. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
16. Dainton F.S., Evans D.M., Hoare F.E., Melia T.P. // Polymer. 1962. V. 3. № 3. P. 286.
17. Karasz F.E., Bair H.E., O'Reilly J.M. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 8. P. 2657.
18. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Vecher A.A. // Thermo-chim. Acta. 1985. V. 92. P. 379.
19. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
20. Judovits L.H., Bopp R.C., Gaur U., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1986. V. 24. P. 2725.
21. Noer R.J., Dempsey C.W., Gordon J.E. // Bull. Am. Phys. Soc. 1959. V. 4. P. 108.
22. Reese W. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 864.
23. Choy C.L., Hunt R.G., Salinger G.L. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 7. P. 3629.
24. Stephens R.B., Ciloszyk G.S., Salinger S.L. // Phys. Lett. A. 1978. V. 38. P. 215.
25. Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Белов Г.П., Голодков О.Н., Кабо А.Г. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 315.
26. Roels T., Rastogi S., Rudder J.D., Berghmans H. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7939.
27. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Лебедев Н.К., Козырева Н.М., Кириллин А.И., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 1. С. 129.
28. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Даванков В.А., Пастухов А.В. // Тез. докл. I Всерос. конф. "Физико-химия процессов переработки полимеров". Иваново, 1999. С. 90.
29. Stein D.J., Wittmer P., Tolle J. // Angew. Makromol. Chem. 1969. В. 8. № 97. S. 61.
30. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.А., Ильичев И.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 7. С. 1319.
31. Franklin J.L. // Ind. Eng. Chem. 1949. V. 41. P. 1370.
32. Chang S.S., Bestul A.B. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. P. 849.
33. Pitzer K.S., Guttman L., Westrum E.F. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 2209.
34. Лебедев Б.В., Лебедев Н.К., Смирнова Н.Н., Козырева Н.М., Кириллин А.И., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 2. С. 379.
35. Roberts D.E., Walton W.W., Jessup R.S. // J. Polym. Sci. 1947. V. 2. № 2. P. 420.
36. Bywater S., Worsfold D. // J. Polym. Sci. 1962. V. 58. P. 571.

37. Dainton F.S., Ivin K.J. // Quart. Rev. 1958. V. 12. P. 61.
38. Dainton F.S., Ivin K.J. // Nature. 1948. V. 162. P. 705.
39. Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1351.
40. Лебедев Б.В. Дис. ... канд. хим. наук. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1968.
41. McCormick H.W. // J. Polym. Sci. 1957. V. 25. P. 488.
42. Tobolsky A.V., Rembaum A., Eisenberg A. // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. P. 347.
43. Bywater S. // Makromol. Chem. 1962. B. 52. S. 120.
44. Worsfold D.J., Bywater S. // J. Polym. Sci. 1957. V. 26. P. 299.
45. Roberts D., Walton W., Jessup R. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1947. V. 38. P. 627.
46. Asami R. // Kobunshi No Tenbo / Ed. by Iwakura Y. Maruzen; Tokyo, 1970. P. 53.
47. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
48. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Учебное пособие. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1989.
49. Савада Х. Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979.
50. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972.
51. De Candia F., Filho A., Vittoria V. // Colloid. Polym. Sci., Phys. 1991. V. 269. P. 650.
52. Itagaki Y., Nakatani Y. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7793.
53. Bares V., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. № 5. P. 861.
54. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
55. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
56. Изотов А.Д., Шебершнева О.В., Гавричев К.С. // Тез. докл. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1996. С. 200.
57. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
58. Рабинович И.Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука, 1968.
59. Коршак В.В., Козырева Н.Н., Менчикова Г.Н., Горшкова А.В., Григорян Э.А., Дьячковский Ф.С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 246. № 3. С. 372.
60. Gaur U., Wunderlich B.B., Wunderlich B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1983. V. 12. P. 29.
61. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Тр. по химии и хим. технологии. Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1967. Вып. 2. С. 36.
62. Кондратьев В.Н. Структура атомов и молекул. М.: Физ.-мат. литература, 1959.
63. Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
64. Научные приборы. DCM-2. Вестн. АН СССР. 1974. № 7. С. 141.
65. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Химия, 1976. Т. 1.
66. Жогова К.Б., Лебедев Б.В. // Тех. докл. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1996. С. 97.
67. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1965–1972. Вып. 1–5.
68. Roberts D.E., Jessup R.S. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1951. V. 46. P. 11.
69. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 641.

Thermodynamics of Polystyrenes

B. V. Lebedev and N. N. Smirnova

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

Abstract—This review summarizes the published data on the thermodynamic characteristics of the reactions of synthesis of atactic and isotactic polystyrenes, poly(deuterostyrene), poly(α - and p -methylstyrenes), as well as on the thermodynamic properties of these polymers, syndiotactic, crosslinked and supercrosslinked polystyrenes, poly(deuterostyrenes) with hydrogens substituted by deuterium atoms in methylene, methine, and phenyl groups of the repeating monomer units, styrene–deuterostyrene copolymer, poly(p -halostyrenes), and poly(tricarbonylstyrenechromium). The relationships between the thermodynamic characteristics of the reactions and the properties of the copolymers and their composition, structure, physical state, and temperature are revealed.