

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛА В ОБЛАСТИ 0–600 К¹

© 2001 г. Н. Н. Смирнова*, Б. В. Лебедев*, Г. П. Белов**,
О. Н. Голодков**, А. Г. Кабо***

*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

***Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета
220050 Минск, ул. Ленинградская, 14

Поступила в редакцию 17.05.2000 г.
Принята в печать 21.06.2000 г.

Методами адиабатической вакуумной и динамической калориметрии изучены термодинамические свойства синдиотактического ПС в области 7–610 К: измерена температурная зависимость теплоемкости C_p° образца полимера, высаженного из раствора; расплавленного, а затем охлажденного до $T < T_c^{\circ}$ и отожженного при различных температурах; выявлены разнообразные физические превращения, происходящие в полимере при его нагревании и охлаждении, и получены их термодинамические характеристики. По данным проведенных экспериментальных измерений найдены температурные зависимости теплоемкости синдиотактического ПС в аморфном и кристаллическом состояниях, термодинамические параметры стеклования и стеклообразного состояния и термодинамические характеристики плавления; вычислены термодинамические функции C_p° , $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$, $G^{\circ}(T) - G^{\circ}(0)$ для указанных физических состояний полимера в области 0–600 К.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время разнообразным исследованиям синдиотактического ПС посвящено значительное количество работ [1, 2]. Это обусловлено в первую очередь тем, что практически сразу после получения высокомолекулярного полимера (~600000) [3] стало ясно, что он представляет исключительный интерес как новый термопластичный материал, имеющий большие и ясные перспективы практического применения [1, 4–8]. Например, в отличие от атактического и изотактического аналогов, полимер обладает уникальным сочетани-

ем физико-технических характеристик [1, 5], в числе которых высокая прочность и химическая стойкость. В зависимости от предыстории синдиотактический ПС может находиться в различных полиморфных состояниях [1, 2]. Его макромолекулы могут иметь две различные конформации: плоскую зигзагообразную (T_4) или спиральную (T_2G_2) [2]. Этим двум конформациям соответствуют по две кристаллических модификации [9–11]. Выявлено, что при кристаллизации зигзагообразных макромолекул из расплава или раствора различия в упаковке макромолекул приводят к образованию α - и β -кристаллических модификаций соответственно гексагональной и орторомбической структуры [2]. Спиральная конформация макромолекул возникает в растворах полимера, и при ее кристаллизации образуются γ - и δ -кри-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-40012) и Министерства науки и технологий Российской Федерации (решение от 15.01.1996).

таллические модификации или их смесь, причем γ -форма является термодинамически метастабильной и при нагревании самопроизвольно переходит в α -форму [2, 4]. Сообщали также о возможности образования двух мезофаз – спиральной и плоской [8, 12–14].

Исходя из изложенного, можно ожидать весьма сложное термическое поведение синдиотактического ПС в процессах его нагревания и охлаждения. В отличие от хорошо изученных термодинамических свойств изотактического и атактического ПС, соответствующие свойства синдиотактического ПС практически не изучены. Только в работе [1] приведены термодинамические параметры его плавления: $T_{\text{пл}}^{\circ} = 558.65 \text{ К}$, $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ} = 8.57 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ} = 15.88 \text{ Дж/моль К}$ и в работе [4] $T_{\text{пл}}^{\circ} = 543 \text{ К}$.

Цель настоящей работы – изучение термодинамических свойств синдиотактического ПС в области 7–610 К: измерение температурной зависимости теплоемкости C_p° полимера различной термической предыстории, выявление физических превращений и измерение их термодинамических характеристик. Проведена оценка термодинамических характеристик полимера в кристаллическом и аморфном состояниях для области 0–600 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученный образец

Образец синдиотактического ПС синтезирован в Институте проблем химической физики РАН. Методика синтеза подробно описана в публикации [15]. Полимер промывали изопропанолом, отфильтровывали и сушили. Затем его подвергали экстракции метил-этилкетоном в течение 10 ч для удаления атактической фракции, сушили при 333 К в вакууме. Элементный анализ полимера соответствовал формульному в пределах ± 0.5 мас. %. Молекулярную массу полимера $M_n = 1.5 \times 10^5$ определяли методом ГПХ (прибор “Waters-150”, растворитель дихлорбензол, $T = 423 \text{ К}$), полидисперсность 1.9. Синдиотактическая структура макромолекул доказана спектроскопией – ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H (спектрометр АМ-36 фирмы “Bruker”, Германия). Спектры снимали при 326 К, растворы образцов готовили в CDCl_3 . Степень синдиотактичности, определенная мето-

дом [15], составляла $\sim 98\%$. По данным РСА анализа (прибор “ДРОН-3”), образец был частично кристаллическим. По нашим калориметрическим данным степень кристалличности $\alpha \sim 48\%$.

Аппаратура и методика

Для измерения теплоемкости полимера в области 7–340 К использовали теплофизическую установку БКТ-3 – полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работах [16, 17]. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты марки ОСЧ 11-4, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта РФ. Из анализа полученных результатов следует, что погрешность измерения C_p° при гелиевых температурах в пределах 2%, при повышении температуры до 40 К она уменьшается до 0.5% и при $T > 40 \text{ К}$ составляет $\sim 0.2\%$.

Теплоемкость в области 300–610 К измеряли в динамическом калориметре в режиме непрерывного нагревания калориметрической ампулы с веществом со скоростью нагревания 0.85 град/мин. Конструкция и методика работы калориметра описаны в работе [18]. Погрешности измерений температуры и энталпий превращений в этом калориметре составляли $\pm 0.3 \text{ К}$ и 2% соответственно. Погрешность определений значений C_p° – в пределах 2%, что следует из результатов калибровок и поверок калориметра измерениями эталонных веществ и эталонных мер.

Экспериментальные результаты

В калориметрическую ампулу адиабатического вакуумного калориметра помещали 0.2050 г синдиотактического ПС. Теплоемкость полимера составляла $\sim 40\%$ от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. В трех сериях измерений для области 7–340 К получили 167 экспериментальных значений C_p° . Усреднение точек C_p° проводили графически и на ЭВМ. Усредняющие кривые $C_p^{\circ} = f(T)$ вместе с экспериментальными значениями C_p° представлены на рис. 1. Средне-

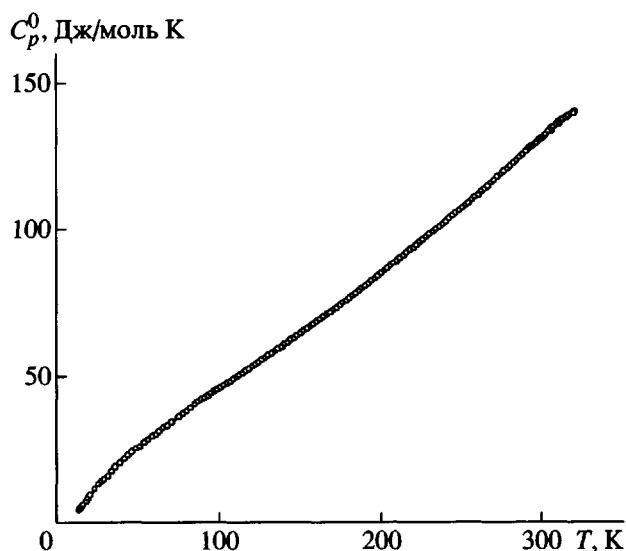


Рис. 1. Теплоемкость синдиотактического ПС в стеклообразном, частично кристаллическом и кристаллическом состояниях при $T < T_c$.

квадратичное отклонение точек C_p^0 от усредняющей кривой $C_p^0 = f(T)$ составляет 0.72% в интервале 15–30 К, 0.05% в диапазоне 30–80 К и в пределах 0.09% в области 80–250 К.

В калориметрическую ампулу динамического калориметра для проведения опытов 1 и 2 поместили 0.4521 г полимера, а опытов 3–6 – 0.4429 г. Полученные зависимости C_p^0 от T представлены на рис. 2. Кроме того, все основные результаты калориметрических опытов сведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость

Температурная зависимость теплоемкости синдиотактического ПС в области 7–340 К не имеет каких-либо особенностей (рис. 1): она плавно увеличивается с ростом температуры. При измерении C_p^0 исходного образца, полученного из раствора, на зависимости $C_p^0 = f(T)$ проявляется ряд физических превращений (рис. 2а): экзотермический переход, которому соответствует аномальное изменение теплоемкости на участке $БВГ$, и два эндотермических превращения, которым отвечают участки аномальных зависимостей $C_p^0 = f(T)$ $ДЕИ$ и $ЗЛМ$. Причина появления экзотермического

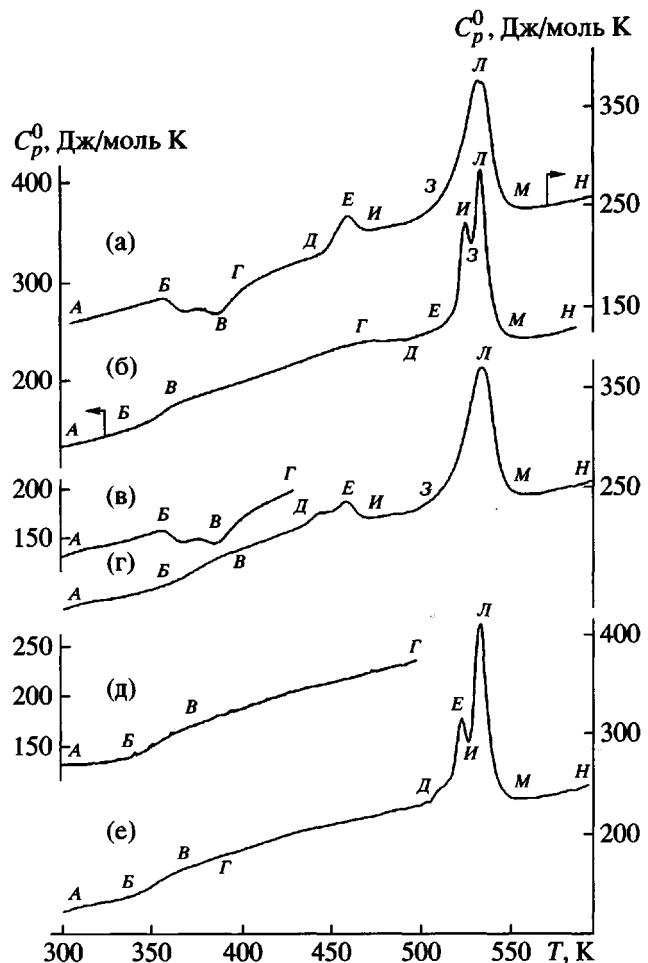


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости синдиотактического ПС, полученные при его изучении в динамическом калориметре (табл. 1). Пояснения в тексте.

превращения обусловлена, по-видимому, дополнительной кристаллизацией аморфной части полимера, которая стала возможной в связи с расстекловыванием его аморфной части.

Тот же эффект наблюдали в повторном эксперименте по измерению C_p^0 исходного образца (опыт 3). Эндотермический переход $ДЕИ$ обусловлен, вероятно, переходом метастабильной кристаллической модификации γ в стабильную кристаллическую модификацию α . Согласно работе [1], γ -модификация образуется при кристаллизации синдиотактического ПС из раствора и переходит в α -форму при нагревании полимера. Переход $ЗЛМ$ обусловлен плавлением кристаллической части полимера, в данном случае, видимо, α -формы. При охлаждении расплава, полученного в опыте 1, происходит его частичная кристаллиза-

Таблица 1. Результаты калориметрических опытов по изучению поведения синдиотактического ПС при охлаждении и нагревании его в области 300–600 К в динамическом режиме

Опыт, №	Рисунок	Проведенные опыты	Термодинамические характеристики выявленных физических превращений			
			стеклование	экзотермическое превращение (докристаллизация)	эндотермические превращения	
					переход γ -фазы в α -фазу	плавление α -фазы
			$T_h^{\circ} - T_k^{\circ}, T_c^{\circ}$, $\Delta C_p^{\circ} (T_c^{\circ})$	$T_h^{\circ} - T_k^{\circ}$, $T_n^{\circ}, \Delta H_n^{\circ}$	$T_h^{\circ} - T_k^{\circ}, T^{\circ} (\gamma \rightarrow \alpha)$, $\Delta H^{\circ} (\gamma \rightarrow \alpha)$	$T_h^{\circ} - T_k^{\circ}$, $T_{пл}^{\circ}, \Delta H_{пл}^{\circ}$
1	2а	Измерена C_p° исходного образца синдиотактического ПС в области 284–600 К при скорости нагревания 0.85 град/мин	–	357–410 К, 385.7 К, 144.5 Дж/моль	440–473 К, 459.7 К, 320 Дж/моль	493–559 К, 532.0 К, 2735 Дж/моль
2	2б	Расплав исходного образца (опыт 1) охлажден от 600 К до 270 К в течение 14 ч, а затем измерена его C_p° в области 283–604 К при скорости нагревания 0.85 град/мин; $\alpha = 48\%$	340–350 К 354 К, 16 Дж/моль К	–	–	480–560 К, 539.1 К, 2478 Дж/моль
3	2в	Измерена C_p° новой порции исходного образца синдиотактического ПС в интервале 290–430 К при скорости нагревания 0.85 град/мин. При $T = 430$ К образец отожжен в течение 2 ч	–	356–420 К, 387.1 К, 147.0 Дж/моль	–	–
4	2г	Отожженный при 430 К в течение 2 ч в опыте 3 образец охлажден до 270 К в течение 10 ч, а затем измерена его C_p° в области 290–600 К при скорости нагревания 0.85 град/мин; $\alpha = 44\%$	340–390 К 373 К, 17 Дж/моль К	–	440–475 К, 458.9 К, 400 Дж/моль	480–553 К, 533.4 К, 2870 Дж/моль
5	2д	Расплав образца, полученного в предыдущем опыте, охлажден от 600 до 290 К в течение 12 ч, а затем измерена его C_p° от 312 до 500 К при скорости нагревания 0.85 град/мин. Отожжен при 500 К в течение 2 ч	340–360 К, 353 К, 16 Дж/моль К	–	–	–
6	2е	Отожженный при 500 К образец, использованный в опыте 5, охлажден в течение 12 ч до 280 К, а затем измерена его C_p° от 300 до 597 К при скорости нагревания 0.85 град/мин; $\alpha = 47\%$	340–360 К, 353 К, 16 Дж/моль К	–	–	490–532 К, 531.9 К, 2650 Дж/моль

Примечание. α – степень кристалличности; $T_h^{\circ} - T_k^{\circ}$ – начальная и конечная температуры физических превращений; T_c° – температура стеклования; T_n° – температура экзотермического превращения, принятая соответствующей минимальному значению кажущейся теплоемкости $C_p^{\circ, \min}$ в интервале превращения (в опыте 1 $C_p^{\circ, \min} = 144.5$ Дж/моль К, в опыте 2 – 147.0 Дж/моль К); $T(\gamma \rightarrow \alpha)$ – температура превращения кристаллов γ -фазы в кристаллы α -фазы; $T_{пл}^{\circ}$ – температура плавления; ΔH_n° , $\Delta H^{\circ}(\gamma \rightarrow \alpha)$ и $\Delta H_{пл}^{\circ}$ – энталпии соответствующих превращений.

ция ($\alpha = 48\%$) и стеклование аморфной части. При последующем измерении теплоемкости (опыт 2) на зависимости C_p^0 от T четко проявляется расстекловывание (участок BB'), процесс рекристаллизации (ему соответствует участок $ГДЕ$), сопровождающийся некоторым понижением значений C_p^0 (на этом участке C_p^0 кажущаяся), и плавление $ЕИЗЛМ$. В этом опыте, в отличие от предыдущего, на кривой плавления наблюдается два пика (точки $И$ и $Л$) – имеет место дублетное плавление. Можно высказать предположение, что это связано с плавлением смеси кристаллов α - и β -фазы, которая образуется при кристаллизации расплава полимера, содержащего, по-видимому, макромолекулы плоской конфигурации. Поскольку параметры кристаллических решеток указанных форм кристаллов мало различаются, именно этим обусловлено сравнительно небольшое различие их температур плавления (~10 К – разность температур, соответствующая точкам $И$ и $Л$ на кривой плавления $ЕИЗЛМ$).

Повторный опыт измерения C_p^0 исходного образца – новой порции его (опыт 3) подтвердил наличие дополнительной кристаллизации аморфной части полимера в интервале расстекловывания и немного выше его (аномалия C_p^0 на участке $БВГ$). Отжиг образца при 430 К в течение 2 ч и последующее измерение его C_p^0 (опыт 4) показали, что, как и в опыте 2, экзотермический переход $БВГ$ не наблюдается, а происходит расстекловывание (участок $БВ$). При дальнейшем повышении температуры в процессе измерения C_p^0 проявляется превращение кристаллов γ -формы в α -форму (участок $ДЕИ$), а далее следует плавление, причем, как и в опыте 1, дублетное плавление отсутствует, и кривая плавления описывается эндотермой $ЗЛМ$. После охлаждения расплава, полученного в опыте 4 (рис. 2г), до 290 К, в процессе которого, как и в опыте 2, произошли частичная кристаллизация и стеклование аморфной части полимера, теплоемкость его описывалась кривой $АБВГ$ (рис. 2д), на которой проявлялось только расстекловывание, а превращение кристаллов γ -формы в α -форму уже отсутствовало, как и в опыте 2. Это, по-видимому, должно означать, что при кристаллизации расплава синдиотактического ПС кристаллы γ -формы не образуются, что подтверждает наблюдение [1] о том, что указанные кристаллы образуются только при кристаллизации полимера из раствора.

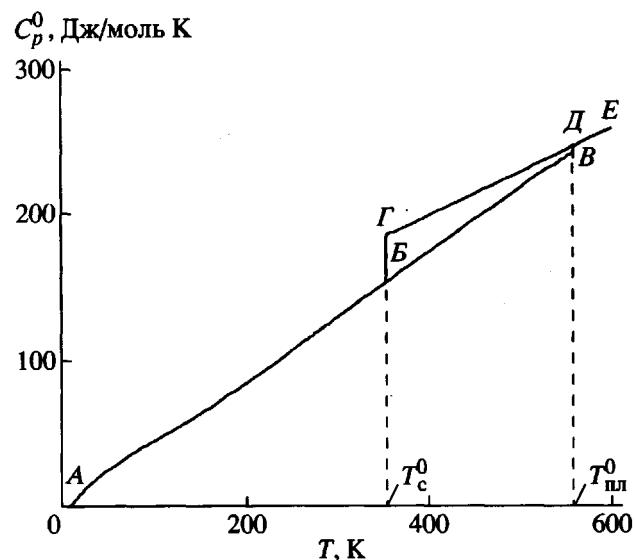


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости синдиотактического ПС: AB – стеклообразный, ABV – кристаллический, GD – высокоэластичный, DE – жидкий; BG и VD – увеличение теплоемкости полимера при его расстекловывании и плавлении соответственно.

Образец синдиотактического ПС, отожженный в опыте 5 (рис. 3д) при 500 К в течение 2 ч и охлажденный затем до 280 К, в опыте 6 имел температурную зависимость теплоемкости, представленную на рис. 2е. На этом рисунке четко проявлялось расстекловывание аморфной части полимера (участок $БВ$) и плавление кристаллической части, по-видимому, смеси кристаллов α - и β -форм). О различии температур плавления форм, вероятно, можно судить, как и в опыте 2, по разности температур пиков дублетного плавления, которым соответствуют точки E и L ($\Delta T_{пл}^0 = 10$ К). Заметим, что отжиг при 500 К в опыте 5 привел к тому, что в опыте 6 на зависимости C_p^0 от T не проявился эффект рекристаллизации в интервале температуры, предшествующей плавлению, в отличие от того, как это наблюдали в опыте 2 (рис. 2б) – в случае, когда соответствующий отжиг не проводили. Таким образом, в опыте 6 получена температурная зависимость теплоемкости частично кристаллического образца синдиотактического ПС ($\alpha = 48\%$), причем кристаллическая часть полимера представляет собой, вероятно, смесь кристаллов α - и β -форм и, видимо, значения теплоемкостей которых при соответствующих температурах близки (не различаются в пределах экспериментальных погрешностей их изме-

рений), как и в случае полиморфных фаз других полимеров [19].

Используя результаты измерения C_p° полимера в области 7–340 К и данные опыта 6, а также разработанный нами способ определения теплоемкости полимера в аморфном и кристаллическом состояниях по экспериментальным данным о температурной зависимости теплоемкости полимера в частично кристаллическом состоянии [20, 21], мы получили зависимости C_p° от T синдиотактического ПС в стеклообразном, кристаллическом, высокоэластическом и жидкокристаллическом состояниях для области 0–600 К (рис. 3).

Теплоемкость при $T < 7$ К получена экстраполяцией экспериментальных данных о C_p° в интервале 7–11 К по функции теплоемкости Дебая

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

где D – символ функции теплоемкости Дебая, а $n = 2$ и $\theta_D = 71.22$ К – специально подобранные параметры. С этими параметрами уравнение (1) описывает экспериментальные значения C_p° в интервале 7–11 К с погрешностью в пределах 1%.

Параметры стеклования и стеклообразного состояния

Температуру стеклования $T_c^\circ = 354 \pm 1$ К определили по зависимости $S^\circ = f(T)$ методом [22], при этом использовали результаты опытов 5 и 6. Увеличение теплоемкости при расстекловании аморфной части полимера в указанных опытах составило $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)_\alpha = 16$ Дж/моль К (найдено графически). Его использовали для оценки степени кристалличности $\alpha = 48\%$ образцов синдиотактического ПС, изученных в опытах 5 и 6. Расчет α проводили по формуле

$$\alpha = 100[1 - \Delta C_p^\circ(T_c^\circ)_\alpha / \Delta C_p^\circ(T_c^\circ)_{\alpha=0}] \quad (2)$$

Здесь $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)_\alpha$ – увеличение теплоемкости при расстекловывании полимера степени кристалличности α , $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)_{\alpha=0} = 31$ Дж/моль К (отрезок BG на рис. 3) – увеличение теплоемкости при расстекловывании полностью аморфного образца синдиотактического ПС.

По данным о $C_p^\circ = f(T)$ полимера в стеклообразном, кристаллическом, высокоэластическом и жидкокристаллическом состояниях (соответственно зависимости C_p° от T АБ, АВ, ГД и ДЕ на рис. 3), а также по температуре и энталпии плавления вычислили нулевую энтропию синдиотактического ПС в стеклообразном состоянии $S_c^\circ(0) = 7.6$ Дж/моль К и разность нулевых энталпий полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях $H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0) = 5.4$ кДж/моль. Расчеты проводили по уравнениям

$$S_c^\circ(0) = \int_0^{T_m^\circ} (C_{p,k}^\circ - C_{p,a}^\circ) d\ln T + \Delta S_{pl}^\circ \quad (3)$$

$$H_c^\circ(0) - H_k^\circ(0) = \int_0^{T_m^\circ} (C_{p,k}^\circ - C_{p,a}^\circ) dT + \Delta H_{pl}^\circ, \quad (4)$$

где $C_{p,k}^\circ$ и $C_{p,a}^\circ$ – температурные зависимости теплоемкости синдиотактического ПС в кристаллическом (к) и аморфном (а) состояниях; ΔH_{pl}° и ΔS_{pl}° – энталпия и энтропия плавления полимера 100%-ной кристалличности.

По формуле, предложенной Adam и Gibbs [23], оценили конфигурационную энтропию $S_k^\circ = 7$ Дж/моль К стеклообразного синдиотактического ПС

$$S_k^\circ = \Delta C_p^\circ(T_c^\circ) \ln T_c^\circ / T_2^\circ \quad (5)$$

Здесь $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ – разность теплоемкостей полимера в стеклообразном и высокоэластическом состояниях при T_c° ; $T_2^\circ = 274$ К – температура Кауцмана [24] – гипотетическая температура, при которой энтропии веществ в стеклообразном и кристаллическом состояниях одинаковы. Ее определяли из энтропийной диаграммы полимера. В работах [20, 25] показано, что численное значение S_k° обычно близко к значению нулевой энтропии полимера $S_c^\circ(0)$, а $T_c^\circ / T_2^\circ = 1.29 \pm 0.14$ [22, 24]. Как видно, оба этих вывода хорошо подтверждаются соответствующими данными для синдиотактического ПС: $S_c^\circ(0) = 7.6$ Дж/моль К, $S_k^\circ = 7$ Дж/моль К, а $T_c^\circ / T_2^\circ = 1.28$ также близко к обычному значению для линейных полимеров [26].

Термодинамические параметры плавления

Поскольку содержание α - и β -кристаллических модификаций в изученном образце синдиотактического ПС было неизвестно, определили энталпию плавления смеси указанных форм кристаллов. Плавление происходило в области 410–558 К. За температуру плавления принято значение $T_{\text{пл}}^{\circ} = 558$ К, соответствующее окончанию интервала плавления в опыте 6 (точка M на рис. 2е). За энталпию плавления принято среднее значение ее $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ ($\alpha = 48\%$) = 4.23 ± 0.22 кДж/моль, найденное по данным опытов 2, 4 и 6 (4.18, 4.25 и 4.26 кДж/моль соответственно). Пересчет на 100%-ную кристалличность выполнили по уравнению

$$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}(\alpha = 100\%) = \Delta H_{\text{пл}}^{\circ}(\alpha)/\alpha, \quad (6)$$

где α выражена в долях единицы; получили $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ ($\alpha = 100\%$) = 8.8 ± 0.2 кДж/моль. Энтропию плавления $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$ ($\alpha = 100\%$) = 15.8 ± 0.8 Дж/моль К вычислили по значениям энталпии и температуры плавления по формуле

$$\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}(\alpha = 100\%) = \Delta H_{\text{пл}}^{\circ}(\alpha = 100\%)/T_{\text{пл}}^{\circ} \quad (7)$$

Таблица 2. Термодинамические функции синдиотактического ПС

$T, \text{К}$	$C_p^{\circ}(T), \text{Дж/моль К}$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0), \text{кДж/моль}$	$S^{\circ}(T), \text{Дж/моль К}$	$[-G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)], \text{кДж/моль}$
Кристаллическое состояние				
5	0.437	0.0005	0.1457	0.000182
10	2.989	0.0082	1.100	0.00284
15	6.540	0.0321	2.992	0.0128
20	10.04	0.0735	5.351	0.0335
25	13.43	0.1325	7.969	0.0667
30	16.32	0.2071	10.68	0.1133
40	21.68	0.3978	16.13	0.2474
50	26.17	0.6379	21.47	0.4356
100	46.04	2.456	45.86	2.130
150	64.65	5.216	67.98	4.982
200	85.00	8.95	89.33	8.917
250	107.1	13.74	110.6	13.92
298.15	129.3	19.44	131.4	19.74
300	130.1	19.68	132.2	19.99
350	152.3	26.74	154.0	27.14
400	174.5	34.91	175.7	35.38
450	196.6	44.19	197.6	44.71
500	218.8	54.58	219.4	55.14
550	241.0	66.06	241.3	66.66
558	244.5	68.00	244.8	68.60
Жидкое состояние				
558	246.6	76.80	260.6	68.60
600	259.6	87.44	279.0	79.93
Стеклообразное состояние				
0	0	0	7.6	0
5	0.437	0.0005	7.7	0.0382
10	2.989	0.0082	8.7	0.0788
15	6.540	0.0321	10.6	0.1268
20	10.04	0.0735	12.9	0.1855
25	13.43	0.1325	15.6	0.2567
30	16.32	0.2071	18.3	0.3414
40	21.68	0.3978	23.7	0.5514
50	26.17	0.6379	29.1	0.8156
100	46.04	2.456	53.5	2.890
150	64.65	5.216	75.59	6.122
200	85.00	8.950	96.93	10.44
250	107.1	13.74	118.2	15.82
298.15	129.3	19.44	139.0	22.01
300	130.1	19.68	139.8	22.27
350	152.3	26.74	161.6	29.80
354	153.9	27.36	163.3	30.45
Высокоэластичное состояние				
354	185.5	27.36	163.3	30.45
400	199.3	36.21	186.8	38.51
450	214.4	46.55	211.1	48.46
500	229.5	57.65	234.5	59.60
550	244.5	69.50	257.1	71.89
558	246.6	71.46	260.6	73.97

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Г.П. // Пласт. массы. 1998. № 3. С. 25.
2. Roels T., Rastogi S., Rudder D., Berghmans H. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7939.
3. Kaminsky W., Park Y.W. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1995. V. 16. № 5. P. 343.
4. Itagaki Y., Nakatani Y. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7793.
5. Forster K.H., Jauler G. // Kunststoffe. 1995. V. 85. № 10. S.1541.
6. Po R., Cardi N. // Progr. Polym. Sci. 1996. V. 21. № 1. P. 47.
7. De Candia F., Guadagno L. // J. Macromol. Sci. B. 1995. V. 34. № 3. P. 273.
8. Chatani Y., Inagaki T., Shimane Y., Shikuma H. // Polymer. 1993. V. 34. № 23. P. 4841.
9. Vittoria V., Filho A., de Candia F. // J. Macromol. Sci., Phys. 1990. V. 29. P. 411.
10. De Rosa C., Guerra G., Petraccone V., Corradini P. // Polym. J. 1991. V. 23. № 12. P. 1435.
11. De Candia F., Filho A., Vittoria V. // Colloid Polym. Sci., Phys. 1991. V. 269. P. 650.
12. Manfredi C., de Rosa C., Guerra G., Rapacciuolo M., Auriemma F., Corradini P. // Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 196. P. 2795.
13. Auriemma F., Petraccone V., Dal Pogetto F., de Rosa C., Guerra G., Manfredi C., Corradini P. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 15. P. 3772.
14. De Candia F., Filho A., Vittoria V. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1991. V. 12. P. 295.
15. Ishihara N., Kuramoto M., Uoi M. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 3356.
16. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
17. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
18. Kabo A.G., Diky V.V. // Thermochim. Acta. 2000. V. 347. P. 79.
19. Лебедев Б.В., Цветкова Л.Я., Васильев В.Г., Клейнер В.И., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 34. № 12. С. 1941.
20. Рабинович И.Б., Лебедев Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2025.
21. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
22. Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
23. Adam G., Gibbs G.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
24. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. № 2. P. 218.
25. Bestul A.B., Chang S.S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 12. P. 3781.
26. Барменев Г.М., Синицына Г.М., Хихловская Н.В., Данилов А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 3.

Thermodynamics of Syndiotactic Polystyrene in the Range 0–600 K**N. N. Smirnova*, B. V. Lebedev*, G. P. Belov**, O. N. Golodkov**, and A. G. Kabo*****

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

**Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

***Research Institute of Physicochemical Problems, Belarusian State University,
Leningradskaya ul. 14, Minsk, 220050 Belarus

Abstract—The thermodynamic properties of syndiotactic polystyrene in the range 7–610 K were studied by the methods of adiabatic vacuum and dynamic calorimetry. The heat capacity C_p° of a polymer sample precipitated from solution, melted, subsequently cooled to $T < T_m^\circ$, and annealed at different temperatures was measured as a function of temperature. Various physical transformations of the polymer upon its heating or cooling were revealed and their thermodynamic characteristics were determined. From the obtained experimental data, the temperature dependences of the heat capacity of syndiotactic polystyrene in the amorphous and crystalline states, the thermodynamic parameters of the glass transition and the glassy state, and the thermodynamic characteristics of melting were determined and the thermodynamic functions C_p° , $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, and $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ for these physical states of the polymer in the range 0–600 K were calculated.