

УДК 541.64:536.6

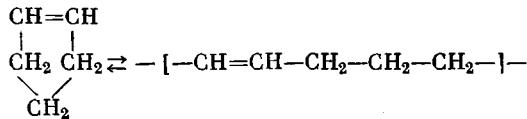
ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИПЕНТЕНАМЕРА

**Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. Я. Литягов,
Ю. В. Коршак, В. М. Кутейников**

В вакуумном адиабатическом калориметре измерена теплоемкость C_p° полипентенамера (ППМ) в области 14–322° К с точностью 0,2%. Определены значения T_c , $T_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}$. Рассчитаны функции: $H_T^\circ - H_0^\circ$, $S_T^\circ - S_0^\circ$, $G_T^\circ - H_0^\circ$ аморфного и кристаллического ППМ для области 0–325° К. Оценены нулевая энтропия полностью аморфного ППМ ($S_0^\circ = 12,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) и разность нулевых энタルпий полностью аморфного и 100% кристалличности ППМ ($H_0^\circ_{\text{а}} - H_0^\circ_{\text{к}} = 5000 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$). Определена ΔH_p° жидкого циклопентена (ЦП) в аморфном ППМ и рассчитаны ΔH_p° , ΔS_p° , ΔG_p° , K_p , $[M]_p$ в области 0–325° К. Верхняя предельная температура полимеризации ЦП $T_{\text{пред}} = 372^\circ \text{К}$.

В работах последних лет было показано, что полимеризация ЦП под действием диспропорционирующих систем на основе соединений ряда переходных металлов (например, W или Mo) и алкилов или алкилгалогенидов алюминия [1, 2] протекает с раскрытием цикла и приводит к образованию ППМ. Этот полимер все более привлекает внимание исследователей в связи с тем, что ППМ с высоким содержанием транс-звеньев (60–90%) может найти широкое применение в технике при производстве шин, изоляции кабелей, обуви и других изделий [3, 4]. Являясь структурным изомером полизопрена, транс-ППМ превосходит его по ряду важных в техническом отношении показателей [4, 5]: имеет более широкую температурную область высокоэластичности, приблизительно в два раза большую прочность на разрыв, лучшую совместимость с наполнителями (маслами, сажей). Кроме того, важную роль имеет и технологичность синтеза ППМ, обусловленная малой энталпией процесса (около $-20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) [6–8].

В работе Кальдерона и сотр. [7] было показано, что процесс полимеризации ЦП с раскрытием цикла



является равновесным.

В литературе нет данных о термодинамических свойствах ППМ и термодинамических характеристиках процесса его синтеза. Однако такие данные необходимы для разработки технологии производства и переработки ППМ.

Исследованный образец. ЦП был получен дегидратацией циклопентанола над Al_2O_3 и имел $T_{\text{кип}} = 317^\circ \text{ К}$ *, $n_D^{20} 1,4224$, $d_4^{20} 0,7720 \text{ кг} \cdot \text{л}^{-1}$.

Полимеризацию ЦП проводили при комнатной температуре в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере сухого аргона. В качестве катализатора использовали комплекс, который получали путем смешения растворов WCl_6 и $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$.

* Нормальная температура кипения.

в бензоле ($Al/W=5/1$, $M/W=500/1$). Полимеризацию обрывали добавкой небольшого количества метанола. ППМ высаживали метанолом, после чего его вновь дважды переосаждали из его бензольного раствора в метанол. Полимер тщательно сушили от растворителя в вакууме при $300^{\circ}K$. Приготовленный таким образом ППМ представлял собой каучукоподобный продукт светло-коричневого цвета. Элементный анализ образца дал следующие результаты (вес. %): вычислено для C_5H_8 : С 88,16, Н 11,84; найдено: С 88,37, Н 11,79.

Характеристическая вязкость ППМ в толуоле при $25^{\circ}C$ составляла 2,65, что соответствует мольному весу $1,95 \cdot 10^5$, рассчитанному по формуле $[\eta]=5,21 \cdot 10^{-4} M^{0.69}$.

Содержание $C=C$ -связей в ППМ было 97% от теоретич., что установлено с точностью $\pm 5\%$ методом ЯМР-спектроскопии (прибор Varian-60).

По данным ИК-спектров (прибор UR-20) содержание *транс*-звеньев в ППМ составляло 78, *цик*-звеньев — 22%.

Рентгеноструктурный анализ образца показал, что при $298^{\circ}K$ полимер является аморфным (прибор УРС-50 ИМ).

Аппаратура и методика. Для измерения теплоемкости C_p^0 ППМ, температур и энталпий его физических переходов использовали адиабатический вакуумный калориметр [9] с автоматической системой регулирования адиабатичности условий измерения.

Надежность работы калориметра проверена посредством измерения C_p^0 эталонного корунда α - Al_2O_3 . Результаты совпали с точными данными [10] в пределах 0,15%. Кроме того, была измерена C_p^0 эталонной бензойной кислоты марки К-2 и n -гептана квалификации «хроматографически чистый». Полученные результаты совпали с точными литературными данными соответственно [11] и [12] в пределах 0,3%. Во всех случаях разброс экспериментальных точек около соответствующих усредняющих кривых был в пределах 0,1%.

Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления ($R_0 \sim 50 \text{ ом}, \alpha = -0,003926^{\circ}\text{K}^{-1}$). Сопротивление термометра, силу тока в цепи нагревателя ампулы и падение напряжения в нем измеряли потенциометрическим методом приборами Р-348 и Р-345 классов точности 0,002 и 0,001 соответственно, а время — печатающим хронографом типа 21-372П, с точностью 0,004 сек.

Используемые нами аппаратура и методика измерений позволяют измерять C_p^0 твердых и жидких веществ с точностью в пределах 0,2%.

Энтальпию растворения ППМ и ЦП в бензole измеряли в изотермическом калориметре, конструкция которого и методика экспериментов описаны в [13].

Теплоемкость ППМ измерена в области 14 — $322^{\circ}K$. Навеска образца составляла $5,6714 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, причем теплоемкость ее составляла $\sim 70\%$ от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. В 35 сериях измерений получено 167 экспериментальных значений C_p^0 .

Усреднение экспериментальных точек C_p^0 проводили с помощью крупномасштабных графиков, соответствующих точности измерений. Результаты приведены на рисунке. Разброс экспериментальных точек около усредняющей кривой $C_p^0=f(T)$ находится в пределах 0,2%.

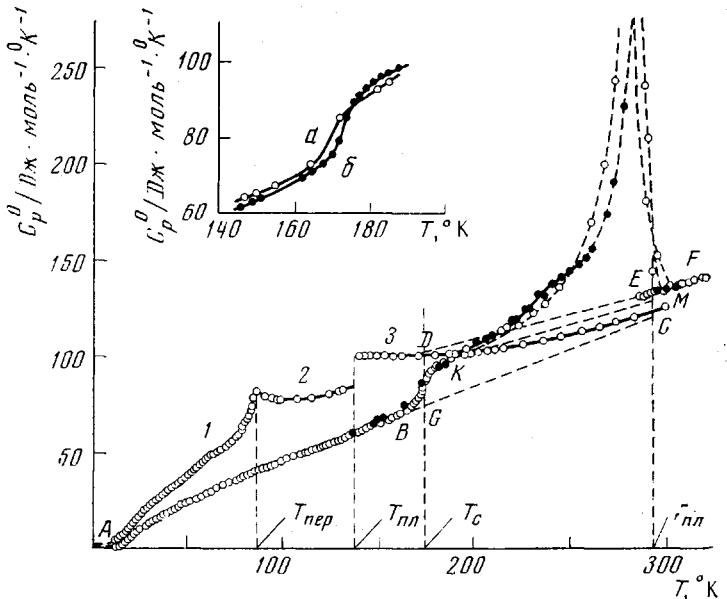
Перед началом измерений калориметр с ППМ охлаждали жидким гелием от комнатной температуры приблизительно до $10^{\circ}K$. Используемая аппаратура позволяла варьировать скорость охлаждения от $1 \cdot 10^{-1}$ до $3 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{K} \cdot \text{сек}^{-1}$.

При последующем нагревании ППМ в процессе измерения теплоемкости наблюдалось расстеклование в интервале 150 — $185^{\circ}K$ (участок *BK* кривой $C_p^0=f(T)$ на рисунке). Если образец предварительно охлаждали со скоростью $1 \cdot 10^{-1} \text{ }^{\circ}\text{K} \cdot \text{сек}^{-1}$, то зависимость $C_p^0=f(T)$ в указанном интервале температуры описывалась кривой *a*, а при уменьшении скорости охлаждения до $3 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{K} \cdot \text{сек}^{-1}$ — кривой *b*. Соответствующие температуры стеклования T_c , найденные по температурной зависимости энтропии [14], были $171,0 \pm 0,5^{\circ}K$ и $173,5 \pm 0,5^{\circ}K$. Таким образом, уменьшение скорости охлаждения образца приблизительно в 30 раз приводило к увеличению T_c на $2,5 \pm 1^{\circ}K$. Увеличение теплоемкости ППМ при расстекловании $\Delta C_p^0(T_c)=29,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{K}^{-1}$ определено путем экстраполяции нормального хода кривых *AB* и *FE* (рисунок) до T_c .

Дальнейшее нагревание ППМ (участок *KE*) приводило к рекристаллизации и плавлению. Плавление было неизотермичным, что обусловлено поликристалличностью и несовершенством кристаллов. Термодинамически равновесное (максимальное) значение $T_{пл}$ было $293 \pm 1^{\circ}K$. В интервале $T_c - T_{пл}$ температурная зависимость теплоемкости имеет аномальный ха-

рактер — это кажущаяся теплоемкость. На рисунке она изображена пунктирными линиями, проведенными по экспериментальным точкам. Зачерненные кружочки относятся к ППМ, предварительно охлажденному со скоростью $1 \cdot 10^{-1} \text{ }^{\circ}\text{К} \cdot \text{сек}^{-1}$, а обычные кружочки — к охлажденному со скоростью $3 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{К} \cdot \text{сек}^{-1}$. Скорость нагревания образца в обоих случаях была $2 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{К} \cdot \text{сек}^{-1}$.

После плавления кристаллической части ППМ теплоемкость его описывалась прямой EF . При осторожном ступенчатом охлаждении образца



Теплоемкость ЦП (1—3) (1 — кристалл II, 2 — кристалл I, 3 — жидкость) и ППМ (пояснения к кривым ABC , ABG , DE , EF , KM в тексте); кривые a и b — C_p^0 ППМ в интервале стеклования; a — при скорости предварительного охлаждения образца $1 \cdot 10^{-1} \text{ }^{\circ}\text{К} \cdot \text{сек}^{-1}$ и b — $3 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{К} \cdot \text{сек}^{-1}$

от $T_{\text{пп}}$ удавалось измерять теплоемкость ППМ в переохлажденном состоянии почти до 265°K (продолжение прямой FE от $T_{\text{пп}}$ до 285°K). Остановка охлаждения образца при попытках измерить теплоемкость в интервале 285 — 265°K каждый раз приводила к самопроизвольной кристаллизации, хотя при непрерывном охлаждении она наступала только при $T \approx 265^\circ\text{K}$. При $T < T_c$ и $T > T_{\text{пп}}$ величина C_p^0 в пределах точности измерений не зависела от скорости предварительного охлаждения образца. Это характерно и для других изученных полимеров: при $T < T_c$ они в кристаллическом и аморфном состоянии имеют практически одинаковую теплоемкость [15, 16].

Термодинамика плавления. Для определения энталпии плавления находящегося в калориметрической ампуле частично кристаллического ППМ $\Delta H_{\text{пп}}'$ измеряли количество теплоты Q , необходимой для нагревания ППМ от $T_1 < T_{\text{пп}}$ до $T_2 > T_{\text{пп}}$ и вычисляли $\Delta H_{\text{пп}}'$ по уравнению

$$\Delta H_{\text{пп}}' = \frac{Q}{n} - \int_{T_1}^{T_{\text{пп}}} C_{p,k}^0 dT - \int_{T_{\text{пп}}}^{T_2} C_{p,a}^0 dT, \quad (1)$$

где $C_{p,k}^0$ и $C_{p,a}^0$ — теплоемкости частично кристаллического и аморфного ППМ, выраженные как функции температуры на моль повторяющихся звеньев; n — число молей ППМ в ампуле; интегралы в выражении (1) рассчитаны графически по кривым KM и EF (рисунок) соответственно.

Таблица 1

Энталпия плавления частично кристаллического ППМ

Условия кристаллизации	$\Delta H'_{пл}$ Дж·моль ⁻¹	α , %
Охлаждали со скоростью $1 \cdot 10^{-1}$ °К·сек ⁻¹ с перерывами при 280, 276, 246, 215° К. Перерыв каждый раз длился до прекращения выделения теплоты вследствие кристаллизации в условиях адиабатичности; скорость нагрева $1,4 \cdot 10^{-2}$ °К·сек ⁻¹ *	3222	40
Охлаждали так же, но с перерывами при 288, 264, 258, 246, 234, 207° К; скорость нагрева $1,4 \cdot 10^{-1}$ °К·сек ⁻¹	3183	39
Кристаллизовали при непрерывном охлаждении со скоростью $1 \cdot 10^{-1}$ °К·сек ⁻¹ ; нагревали при плавлении со скоростью $1,4 \cdot 10^{-2}$ °К·сек ⁻¹	2711	34
Кристаллизовали при непрерывном охлаждении со скоростью $2 \cdot 10^{-3}$ °К·сек ⁻¹ ; нагревали при плавлении со скоростью $(2-3) \cdot 10^{-3}$ °К·сек ⁻¹	4014	50

* Ограниченнная степень кристаллизации при каждой температуре в интервале охлаждения обусловлена поликристалличностью образца.

Перед началом и после окончания каждого опыта по определению $\Delta H'_{пл}$ измеряли теплоемкость образца ППМ, причем значения ее соответствовали ранее полученному графику $C_p^0 = f(T)$. Величина $\Delta H'_{пл}$ зависела от условий предварительной кристаллизации ППМ (табл. 1).

По полученным значениям $\Delta H'_{пл}$ и энталпии плавления моля повторяющихся звеньев ППМ 100% степени кристалличности ($\Delta H_{пл} = 8080 \pm 46$ Дж·моль⁻¹ [3]) рассчитали степень кристалличности α , % исследуемого образца ППМ (табл. 1).

$$\alpha = 100 \cdot \Delta H'_{пл} / \Delta H_{пл} \quad (2)$$

Термодинамически равновесное значение энтропии плавления ППМ ($\Delta S_{пл} = \Delta H_{пл} / T_{пл}$) составляет 27,5 Дж·моль⁻¹·°К⁻¹ – величину, характерную для эластомеров [16]. Увеличение теплоемкости ППМ вследствие плавления $\Delta C_p^0(T_{пл})$, найденное путем экстраполяции кривых $C_p^0 = f(T)$ кристаллического и жидкого полимера (кривые ABC и EF на рис.) до $T_{пл}$, было 12,5 Дж·моль⁻¹.

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций $H_t^0 - H_0^0$, $S_t^0 + S_0^0$, $G_t^0 - H_0^0$ теплоемкость ППМ экстраполировали от 14° К к 0° К по функции теплоемкости Дебая. Согласно подобранному эмпирически уравнению для интервала 14–17° К, усредненный вклад в теплоемкость каждой из трех CH₂ и двух групп CH повторяющегося звена ППМ описывается дебаевской функцией с 2,6 степенями свободы и средней характеристической температурой $\theta_D = 120$ ° К

$$C_p^0 = 5 \cdot 2,6 \theta_D (120/T) \quad (3)$$

Уравнение (3) описывает экспериментальную кривую $C_p^0 = f(T)$ для ППМ в интервале 14–17° К с точностью около 0,5%. При экстраполяции указанной кривой к 0° К приняли, что ниже 14° К уравнение (3) верно с той же точностью.

Затем мы экстраполировали прямолинейный участок AB кривой теплоемкости ППМ (рисунок) до точки C, относящейся к $T_{пл}$, а прямую FE экстраполировали до точки D. Кривая ABC описывает теплоемкость ППМ, закристаллизованного на 100%, а кривая ABCDEF – теплоемкость полностью аморфного ППМ.

Таблица 2
Термодинамические функции ППМ

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p^0, \frac{\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot^\circ\text{К}^{-1}}{}$	$H_T^0 - H_0^0, \frac{\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}}{}$	$S_T^0 - S_0^{0*}, \frac{\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot^\circ\text{К}^{-1}}{}$	$-(G_T^0 - H_0^0), \frac{\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}}{}$
Кристаллическое состояние				
50	23,62	0,4994	15,54	0,2777
100	44,96	2,238	38,81	1,643
150	64,00	4,958	60,61	4,133
200	83,44	8,646	81,69	7,692
250	102,6	13,30	102,4	12,30
293	119,0	18,42	120,1	17,12
Жидкое состояние				
293	130,5	26,20	147,6	17,05
298,45	132,5	26,81	149,7	18,36
320	137,6	29,76	159,2	21,32
Стеклообразное состояние				
50	23,62	0,4994	15,54	0,2777
100	44,96	2,238	38,81	1,643
150	64,00	4,958	60,61	4,133
173	73,20	6,568	70,56	5,639
Высокоэластическое состояние				
173	102,2	7,237	74,75	5,694
200	108,5	10,03	89,31	7,832
250	120,8	15,76	114,9	12,97
293	130,5	21,19	134,8	18,31
Жидкое состояние				
300	133,0	22,11	138,0	19,29
320	137,6	24,81	146,7	22,13

Примечание. Величина S_0^{0*} — сумма S_0^0 и S^0 смешения.

Расчеты $H_T^0 - H_0^0$ и $S_T^0 - S_0^0$ полностью кристаллического и полностью аморфного ППМ выполнены численным интегрированием по соответствующим зависимостям $C_p^0 = f(T)$ и $C_p^0 = f(\ln T)$ по методу Симпсона. Величина $G_T^0 - H_0^0$ вычислена по уравнению Гиббса — Гельмгольца. В расчете указанных функций жидкого ППМ при $T > T_{\text{пл}}$ использовали приведенные выше значения для $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$. Результаты расчетов представлены в табл. 2. По полученным данным были оценены нулевая энтропия S_0^0 полностью аморфного ППМ и разность нулевых энталпий полностью аморфного и ППМ 100%-ной кристалличности ($H_{0,a}^0 - H_{0,k}^0$). Расчеты этих величин выполнены по уравнениям

$$S_0^0 = \int_0^{T_{\text{пл}}} (C_{p,k}^0 - C_{p,a}^0) d \ln T + \Delta S_{\text{пл}} \quad (4)$$

$$H_{0,a}^0 - H_{0,k}^0 = \int_0^{T_{\text{пл}}} (C_{p,k}^0 - C_{p,a}^0) dT + \Delta H_{\text{пл}}, \quad (5)$$

где $C_{p,k}^0$ и $C_{p,a}^0$ — теплоемкости ППМ 100%-ной кристалличности и полностью аморфного, как функции температуры. Получили $S_0^0 = 12,6 \frac{\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot^\circ\text{К}^{-1}}{}$ и $H_{0,a}^0 - H_{0,k}^0 \approx 500 \frac{\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}}{}$, что хорошо согласуется с ре-

Таблица 3
Термодинамические функции ЦП

$T, ^\circ K$	$C_p^0, \frac{Дж \cdot моль^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}}{Дж \cdot моль^{-1}}$	$H_T^0 - H_0^0, \frac{Дж}{кДж \cdot моль^{-1}}$	$S_T^0, \frac{Дж \cdot моль^{-1} \cdot ^\circ K^{-1}}{Дж \cdot моль^{-1}}$	$-(G_T^0 - H_0^0), \frac{Дж}{кДж \cdot моль^{-1}}$
Кристалл II				
50	37,82	0,8348	26,01	0,4659
87,07	81,20	2,829	54,98	1,958
Кристалл I				
87,07	78,60	3,309	60,49	1,958
100	76,69	4,410	71,21	2,811
138,13	82,52	7,304	96,53	6,030
Жидкость				
150	98,83	11,85	129,1	7,514
200	100,9	16,81	157,6	14,71
250	109,8	22,05	181,0	23,19
298,15	122,4	27,63	201,3	32,40

* По данным [21].

зультатами оценки этих величин, полученными нами ранее ($13,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot ^\circ \text{K}^{-1}$ и $5000 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$) [24].

Величина $S_{\text{см}}^0$ ППМ 100%-ной кристалличности не равна нулю из-за энтропии смешения $S_{\text{см}}^0$ и несовершенства кристаллов. В частности, в изученном образце ППМ, независимо от его степени кристалличности, $S_{\text{см}}^0$ *цис*- и *транс*-изомеров составляет $\sim 4,40 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot ^\circ \text{K}^{-1}$ [17]; $S_{\text{см}}^0$ макромолекул разной длины [17] близка к нулю ввиду высокой средней степени полимеризации ($\bar{P}=7 \cdot 10^3$).

Конфигурационная энтропия ППМ $S_{\text{конф}}^0$, которая представляет собой одно из слагаемых энтропии аморфного полимера, вычислена по приближенному соотношению [18]

$$S_{\text{конф}}^0 = \int_{T_2}^{T_c} \frac{\Delta C_p^0(T_c)}{T} dT, \quad (6)$$

где T_2 — мыслимая температура, при которой $S_{\text{конф}}^0=0$ (графическая экстраполяция [18, 19]); $\Delta C_p^0(T_c)$ — разность теплоемкости полимера после и до расстеклования при T_c (экстраполяция). В работах [19, 20] показано, что обычно $T_c/T_2=1,29 \pm 0,14$. Применив это к ППМ, с учетом его T_c получаем $T_2=135^\circ \text{K}$. Подставив в уравнение (6) T_c , T_2 и $\Delta C_p^0(T_c)=29,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot ^\circ \text{K}^{-1}$, находим $S_{\text{конф}}^0 \approx 7,4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot ^\circ \text{K}^{-1}$, что также хорошо согласуется с оценкой $S_{\text{конф}}^0 \approx 7,9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot ^\circ \text{K}^{-1}$.

Термодинамические функции ЦП, необходимые для расчета термодинамических критериев процесса полимеризации его, рассчитаны по данным о температурной зависимости теплоемкости, опубликованным Хаффманом и сотр. [21]. Результаты приведены в табл. 3 и на рисунке; точность их $\sim 0,1\%$.

Термодинамические критерии полимеризации. Энталпия полимеризации ЦП в ППМ ΔH_p^0 измерена калориметрически [8], а также рассчитана по уравнению изобары реакции (по данным о равновесной концентрации ЦП в реакционной смеси ЦП — ППМ — бензол в зависимости от температуры [7]).

Получены соответственно следующие величины: $-18,8 \pm 0,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 266°K (ППМ растворен в ЦП, причем 65% ППМ в *транс*-форме); $-18,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (средняя величина в интервале 273 – 303°K ; в послед-

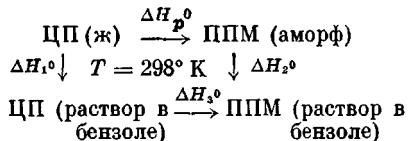
Таблица 4

Термодинамические характеристики процесса полимеризации ЦП*

$T, ^\circ\text{K}$	$-\Delta H_p^0, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta S_p^0, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot^\circ\text{К}^{-1}$	$-\Delta G_p^0, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	K_p	$[M]_e$
Мономер (к, II) \rightarrow полимер (к)					
50	17,0	6,07	16,7	$3,07 \cdot 10^{17}$	$3,26 \cdot 10^{-18}$
87,07	17,8	17,64	16,3	$5,99 \cdot 10^9$	$1,67 \cdot 10^{-10}$
Мономер (к, I) \rightarrow полимер (к)					
100	18,8	28,00	16,0	$2,19 \cdot 10^8$	$4,57 \cdot 10^{-9}$
138,13	19,8	36,61	14,7	$3,64 \cdot 10^5$	$2,75 \cdot 10^{-6}$
Мономер (ж) \rightarrow полимер (к)					
150	23,6	64,09	14,0	$7,36 \cdot 10^4$	$1,36 \cdot 10^{-5}$
200	24,8	71,51	10,5	$5,70 \cdot 10^2$	$1,75 \cdot 10^{-3}$
250	25,4	74,20	6,88	$2,75 \cdot 10^1$	$3,64 \cdot 10^{-2}$
293,5	25,5	74,94	3,56	4,30	$2,33 \cdot 10^{-1}$
Мономер (ж) \rightarrow полимер (с)					
138,13	18,8	27,14	15,0	$4,81 \cdot 10^5$	$2,08 \cdot 10^{-6}$
150	18,6	51,49	10,9	$6,36 \cdot 10^3$	$1,57 \cdot 10^{-4}$
173,5	19,3	55,84	9,65	$8,10 \cdot 10^2$	$1,23 \cdot 10^{-3}$
Мономер (ж) \rightarrow полимер (в.э.)					
200	18,5	51,29	8,26	$1,45 \cdot 10^2$	$6,90 \cdot 10^{-3}$
250	18,0	49,10	5,75	$1,60 \cdot 10^1$	$6,25 \cdot 10^{-2}$
Мономер (ж) \rightarrow полимер (ж)					
298,15	17,5	47,20	3,43	3,99	$2,51 \cdot 10^{-1}$
320	17,3	46,50	2,42	2,48	$4,03 \cdot 10^{-1}$

* к — кристаллический в форме I и II; с — стеклообразный; ж — жидкий;
в.э. — высокомолекулярный.

дующих расчетах ее относили к 298°K). Энталпию полимеризации ЦП в массе с образованием аморфного ППМ при 298°K можно рассчитать из цикла превращения



по уравнению

$$\Delta H_p^0 = \Delta H_3^0 + \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 \quad (7)$$

По нашим калориметрическим данным $\Delta H_1^0 = 1,46 \pm 0,04 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta H_2^0 = 0,60 \pm 0,02 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Это мольные энталпии растворения ЦП и ППМ в бензоле при концентрациях соответственно $2,2$ и $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, близких к тем, которые применены в работе [7].

Вставив значения энталпий растворения и $\Delta H_3^0 = -18,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [7], получим $\Delta H_p^0 = -17,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Эта величина, как и энталпия полимеризации в растворе (ΔH_p^0), по модулю близка к энергии напряжения пятичленного кольца ЦП $E_{\text{напр}} = 20,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [22], что и должно наблюдаться при полимеризации напряженных циклов, если число и тип химических связей в мономере и полимере остаются неизменными.

Близость ΔH_p° и $E_{\text{напр.}}$, по-видимому, указывает также на то, что в ППМ нет сопряженных связей $C=C$.

В табл. 4 приведены термодинамические параметры полимеризации ПП в ППМ в зависимости от температуры и физических состояний мономера и полимера. Величина ΔS_p° рассчитана по абсолютным значениям энтропии полимера и мономера; константа равновесия K_p вычислена по уравнению изотермы реакции, по стандартному значению энергии Гиббса процесса полимеризации.

Равновесная концентрация мономера вычислена по формуле

$$[M]_e = K_p^{-1} \quad (8)$$

Расчет ΔH_p° для ряда температур выполнен по формуле Кирхгоффа.

Так как $\Delta H_p^{\circ} < 0$ и $\Delta S_p^{\circ} < 0$, то ЦП имеет верхнюю предельную температуру полимеризации $T_{\text{пред}}$. Она определена по методу [23], причем для расчета $T_{\text{пред}}$ взято ΔH_p° и ΔS_p° при 320°K . Получено $T_{\text{пред}} \approx 370^{\circ}$ (при $P=101,325 \text{ кПа}$).

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
23 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angew. Chemie*, **76**, 765, 1964.
2. G. Dall'Asta, G. Montroni, *Angew. Makromolek. Chemie*, **16/17**, 51, 1971.
3. Ch. E. Wilkes, M. J. P. Pekló, R. J. Minchak, *J. Polymer Sci., C* **43**, 97, 1973.
4. W. Graulich, Cummi — Asbest — Kunstst., **26**, 380, 1973.
5. Б. Д. Бабицкий, Н. Ф. Ковалев, В. А. Кормер, Г. В. Холодницкая, Каучук и резина, 1974, № 7, 4.
6. Б. А. Долгопольск, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **19**, 623, 1974.
7. E. A. Ofstoad, N. Calderon, *Makromolek. Chem.*, **154**, 21, 1972.
8. D. Kranz, M. Beck, *Angew. Makromolek. Chemie*, **27**, 29, 1972.
9. Б. В. Лебедев, Л. Н. Цветкова, Е. Г. Кипарисова, Н. К. Лебедев, Ж. физ. химии, **49**, 2152, 1975.
10. G. T. Furukawa, T. B. Doyglas, R. E. McCoskey, D. E. Ginnings, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **57**, 67, 1956.
11. Б. Н. Олейник, Точная калориметрия, Изд-во стандартов, 1964, стр. 117.
12. T. B. Doyglas, G. T. Furukawa, R. E. McCoskey, D. E. Ginnings, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **53**, 139, 1954.
13. П. Н. Николаев, И. Б. Рабинович, Труды по химии и химич. технология, Горький, 1961, вып. 2, стр. 242.
14. S. Alford, M. Dole, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4774, 1955.
15. Б. Вундерлих, Г. Баур, Теплоемкость линейных полимеров, «Мир», 1972, стр. 151.
16. Л. Мандельберг, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 125.
17. J. Gutzwil, *Z. phys. Chem.*, **221**, 153, 1963.
18. G. Adam, G. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **34**, 139, 1965.
19. G. H. Gibbs, E. A. Dimarzio, *J. Chem. Phys.*, **28**, 273, 1958.
20. Koji Kishimoto, Hiroshi Suga, Syuzo Seki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 3020, 1973.
21. H. H. Huffman, M. Eaton, G. D. Oliver, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2911, 1948.
22. G. D. Cox, *Tetrahedron*, **19**, 1175, 1963.
23. F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Quart. Rev.*, **12**, 61, 1958.
24. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Высокомолек. соед., **B18**, 416, 1976.