Том (А) XIX ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ № 10
1977

УДК 541.64 : 536.6 : 547.422

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА, ПОЛИТЕТРАГИДРОФУРАНА И ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА В ОБЛАСТИ 0—400° К

Лебедев Б. В., Литягов В. Я.

По данным калориметрических исследований ТГФ и политетрагидрофурана (ПТГФ) получены термодинамические параметры процесса ТГФ⇌ПТГФ в области 0–400° К. При 298,15° К и p=101,325 *кПа* для полимеризации ТГФ в массе с образованием полимера 100%-ной кристалличности $\Delta H_п°$ (ж; к)=−29,6 *кДж·моль*$^{-1}$, $\Delta S_п°$ (ж; к)=−81,9 *Дж·моль*$^{-1}$·°К$^{-1}$, $\Delta G_п°$ (ж; к)=−5,2 *кДж·моль*$^{-1}$; при полимеризации в тех же условиях с образованием высокоэластического ПТГФ 0%-ной кристалличности $\Delta H_п°$ (ж; в.э)=−18,6 *кДж·моль*$^{-1}$, $\Delta S_п°$ (ж; в.э)=−47,6 *Дж·моль*$^{-1}$·°К$^{-1}$; $\Delta G_п°$ (ж; в.э)=−4,4 *кДж·моль*$^{-1}$. Верхняя предельная температура полимеризации ТГФ $T_{пред}$=357±1° К. Приведены подробные данные о теплофизических свойствах и термодинамике физических переходов ТГФ и ПТГФ, а также нулевые параметры стеклообразного ПТГФ.

В процессе обратимой полимеризации ТГФ, протекающей с раскрытием его напряженного пятичленного кольца под влиянием катализаторов ионного типа при обычных температуре и давлении [1], образуется политетрагидрофуран (ПТГФ) — высокомолекулярный кристаллизующийся полимер [1, 2]. Термодинамический аспект процесса ТГФ⇌ПТГФ рассмотрен в ряде работ [1, 3–6], однако полученные результаты (энтальпии, энтропии и предельные температуры полимеризации) сильно различаются.

Данная работа предпринята с целью точного определения термодинамических характеристик ТГФ, ПТГФ и процесса полимеризации ТГФ.

Исследованные образцы. Образцы ТГФ и ПТГФ приготовлены по методикам, опубликованным в [3]. По данным элементного анализа образца ТГФ найдено (вес.%): С 66,71; Н 11,34; О 22,95; вычислено С 66,63; Н 11,18; О 22,19. Калориметрически по депрессии температуры плавления установлено суммарное содержание примесей в образце: 0,20±0,01 мол.%. Примеси не идентифицированы; показано, что они не образуют твердых растворов с ТГФ.

В результате элементного анализа образца ПТГФ найдено (вес.%): С 66,48; Н 11,31; О 22,21; вычислено: С 66,63; Н 11,18; О 22,19. Характеристическая вязкость ПТГФ в бензоле при 303° К составляла 3,14 *дл·г*$^{-1}$, что соответствовало средней молекулярной массе $\overline{M}_w$=4,3·10^5, рассчитанной по формуле $[\eta]=1{,}31\cdot\overline{M}_w^{0{,}60}$ [5]. Степень кристалличности α ПТГФ изменялась от 54 до 65% в зависимости от условий кристаллизации образца. Значения α определяли по изменению теплоемкости при расстекловании частично кристаллического [$\Delta C_p°$ (α)] и аморфного [$\Delta C_p°$ (0%)] ПТГФ при температуре стеклования T_c. Предполагали, что $\Delta C_p°$ (α) пропорциональна количеству аморфной части ПТГФ. Из этого следует, что

$$\alpha=100\,[1-\Delta C_p°(\alpha)/\Delta C_p°\,(0\%)], \qquad (1)$$

где $\Delta C_p°$ (α) и $\Delta C_p°$ (0%) были получены по данным наших измерений $C_p°=f\,(T)$ ПТГФ.

Аппаратура и методика. Для измерения теплоемкости использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика работы подробно описаны в [7]. Они позволяют получать $C_p°$ твердых и жидких веществ с точностью 0,2% в области 5–330° К.

Энтальпию сгорания ПТГФ определяли в усовершенствованном изотермическом калориметре В-08 конструкции ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. Описание конструкции и методики работы опубликовано в [8]. Точность определения энтальпий сгорания органических веществ на указанном калориметре составляет 0,02–0,03%.

Теплоемкость. Теплоемкость ТГФ измерена в области 8—322° К, ПТГФ — в области 5—329° К. Для ТГФ получено 150 экспериментальных точек C_p°, для ПТГФ — 138. Вес исследованного образца ТГФ был $11{,}3881 \cdot 10^{-3}$ *кг*, ПТГФ — $6{,}8345 \cdot 10^{-3}$ *кг*. При измерении теплоемкости ПТГФ в качестве теплообменного газа использовали гелий особой чистоты, которым наполняли калориметр с веществом до давления ~4 *кПа* при комнатной температуре. Теплоемкость образца ТГФ составляла 80% от сум-

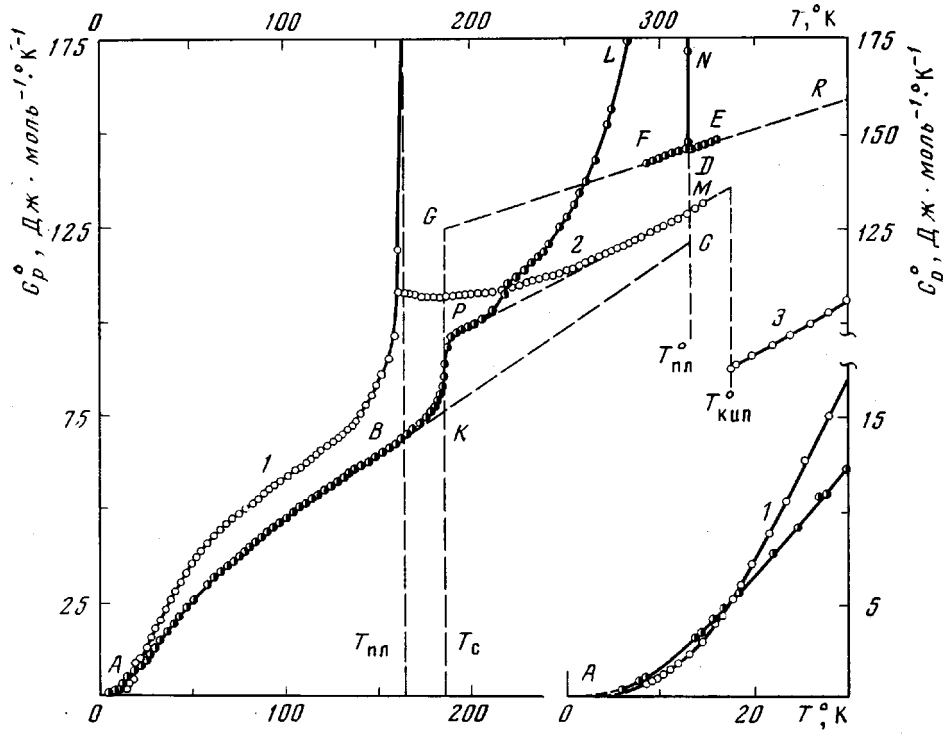

Рис. 1. Теплоемкости ТГФ кристаллического (*1*), жидкого (*2*), газообразного (*3*) и ПТГФ 65%-ной кристалличности (*ABRM*), кристаллического (*ABC*), жидкого (*DER*), высокоэластического (*GD*); *RLND* — кажущаяся теплоемкость в интервале плавления

марной теплоемкости калориметра с веществом во всей области температуры, теплоемкость навески ПТГФ — 70%. Перед началом измерений калориметр с веществом охлаждали жидкими азотом или гелием. Аппаратура позволяла варьировать скорость охлаждения в пределах от $1 \cdot 10^{-1}$ К·*сек*$^{-1}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ °К·*сек*$^{-1}$. Скорость нагрева в опытах по плавлению $1 \cdot 10^{-2}$ · °К·*сек*$^{-1}$. Чувствительность установки к тепловому импульсу составляла ~$5 \cdot 10^{-8}$ *вт*.

При непрерывном охлаждении жидких ТГФ и ПТГФ они всякий раз переохлаждались, а затем самопроизвольно кристаллизовались. При скорости охлаждения ~$2 \cdot 10^{-2}$ °К·*сек*$^{-1}$ ТГФ переохлаждался ниже $T_{пл}$ приблизительно на 15° К, а ПТГФ — на 32° К. Последующая полная кристаллизация образца ТГФ происходила в течение 1 часа; ПТГФ кристаллизовался лишь частично, причем время кристаллизации составляло ~20 мин. При ступенчатом медленном охлаждении ТГФ и ПТГФ от $T_{пл}$ до $T < T_{пл}$ удавалось измерять теплоемкость переохлажденных жидких ТГФ от T на 4° К ниже его $T_{пл}$, а ПТГФ — от T на 23° К ниже $T_{пл}$.

На рис. 1 представлены экспериментальные точки C_p° и усредняющие кривые $C_p^\circ=f(T)$ ТГФ и ПТГФ 65%-ной кристалличности. Разброс точек C_p° около соответствующих усредняющих кривых находится в основном в пределах ±0,15%, причем более 50% точек лежат непосредственно на усредняющих кривых, а остальные — равномерно расположены выше и ниже $C_p^\circ=f(T)$.

Теплоемкость кристаллического ТГФ плавно увеличивается с ростом температуры приблизительно до 150° К, а затем быстро возрастает из-за начинающегося плавления. При $T>T_{пл}$ C_p° жидкости вначале уменьшается, достигая минимального значения при ~180° К, что на 15° К выше $T_{пл}$, после чего она нормально увеличивается с ростом температуры.

Таблица 1

Энтальпия плавления частично кристаллического ПТГФ

Опыт, №	Условия кристаллизации	$\Delta H_{пл}^*$ *Дж·моль*$^{-1}$	α, %	$\Delta C_p^\circ(\alpha)$, *Дж·моль*$^{-1}$·°К$^{-1}$
1	Образец отожжен в течение 2 суток при 290° К и охлажден до 120° К; скорость охлаждения $4\cdot10^{-2}$ °К·*сек*$^{-1}$	7187	65	16,8
2	Расплав охлажден от 330 до 80° К; скорость охлаждения $4\cdot10^{-2}$ °К·*сек*$^{-1}$	6159	54	22,2
3	Образец отожжен в течение одного месяца при 290–300° К, затем охлажден до 80° К; скорость охлаждения $5\cdot10^{-3}$ °К·*сек*$^{-1}$	6804	64	17,3
4	Расплав охлажден от 330 до 80° К; скорость охлаждения $1\cdot10^{-1}$ °К·*сек*$^{-1}$	5820	57	20,7

Расстеклование аморфной части образца ПТГФ начиналось при 155° К, хотя связанное с ним резкое увеличение теплоемкости наблюдалось в интервале 175–192° К. $T_c=186\pm1$° К определена по температурной зависимости энтропии [9].

Плавление кристаллической части образца происходило в интервале 205–316° К. T_c, $T_{пл}$ и C_p° при $T<T_c$ в пределах точности измерений не зависели от условий кристаллизации образца.

Условия кристаллизации влияли на величину и характер изменения теплоемкости в интервале $T_c-T_{пл}$, а также на величину мольной энтальпии плавления образца $\Delta H_{пл}^*$.

Термодинамика плавления. ПТГФ плавился неизотермично. В табл. 1 приведены результаты опытов по определению $\Delta H_{пл}^*$ ряда образцов методом непрерывного ввода теплоты. Для этого калориметр с веществом нагревали от $T_н\simeq195$° К до $T_к\simeq323$° К и рассчитывали количество теплоты Q, пошедшей на плавление кристаллической части образца, а затем $\Delta H_{пл}^*$ по уравнению

$$\Delta H_{пл}^*=\left[Q-\int_{T_н}^{T_{пл}} C_p^\circ(\alpha)\,dT-\int_{T_{пл}}^{T_к} C_p^\circ(ж)\,dT-\int_{T_н}^{T_к} C_к\,dT\right]\frac{M}{m}, \qquad (2)$$

где $C_p^\circ(\alpha)$ и $C_p^\circ(ж)$ — температурные зависимости теплоемкостей частично кристаллического и жидкого образцов ПТГФ соответственно; $C_к$ — теплоемкость калориметра; M и m — массы повторяющегося звена ПТГФ и образца его, помещенного в калориметр. Степень кристалличности образцов рассчитывали по уравнению (1). При измерении C_p° в области стеклования ПТГФ нагрев калориметра с веществом во всех опытах проводили с одинаковой скоростью $5\cdot10^{-3}$ °К·*сек*$^{-1}$. $\Delta C_p^\circ(\alpha)$ определяли путем экстраполяции нормального хода $C_p^\circ=f(T)$ при $T<T_c$ и $T>T_c$ до T_c, $\Delta C_p^\circ(0\%)=48{,}3\pm0{,}4$ *Дж·моль*$^{-1}$ °К$^{-1}$ (экстраполяция, отрезок KG на рис. 1).

Из табл. 1 следует, что время отжига не оказывает заметного влияния на значения α и $\Delta H_{пл}^*$ (опыты 1 и 3); скорость непосредственного охлаждения расплавов почти не влияет на значение α, но оказывает существенное влияние на $\Delta H_{пл}^*$ (опыты 2 и 4). Более быстрое охлаждение расплава (опыт 4) приводит, по-видимому, к более широкому, чем в опыте 2, распределению кристаллов по размерам, к большей поверхностной энергии их и, как следствие, меньшей $\Delta H_{пл}^*$. При измерении кажущейся теплоемкости в интервале плавления рекристаллизация наблюдалась только для образца. закристаллизованного так, как в опыте 4.

Результаты опытов 1—3 использованы для расчета мольной энтальпии плавления $\Delta H_{пл}^\circ$ ПТГФ 100%-ной кристалличности. Так как $\Delta H_{пл}^*$ линейно зависит от α, то экстраполяция ее на $\alpha=100\%$ приводит к величине $\Delta H_{пл}^\circ$ ($\alpha=100\%$) $=11{,}0\pm0{,}44$ *кДж·моль*$^{-1}$.

На рис. 2 представлены результаты калориметрического исследования процесса плавления ПТГФ с $\alpha=65\%$. Долю плавящихся кристаллов β(%) рассчитывали по формуле $\beta=100\cdot\Delta H_{пл}^{**}/\Delta H_{пл}^*(\alpha=65\%)$, где $\Delta H_{пл}^{**}$ — количество теплоты, пошедшее на плавление кристаллов в рассматриваемом интервале температуры. $\Delta H_{пл}^{**}$ вычисляли графически по кривым *PLNDM* и *PM* (рис. 1). Установлено, что основная масса кристаллической части ПТГФ (~70%) плавилась в сравнительно узком интервале: 305—309° К. Наибольшая температура интервала плавления принята за термодинамически равновесное значение $T_{пл}^\circ=316\pm1$ °К для ПТГФ. Энтропия плавления рассчитана по формуле $\Delta S_{пл}^\circ$ ($\alpha=100\%$) $=\Delta H_{пл}^\circ$ ($\alpha=100\%$)$/T_{пл}^\circ=34{,}8\pm1{,}4$ *Дж·моль*$^{-1}\cdot$°К. Относительно большое значение $\Delta S_{пл}^\circ$ обусловлено, вероятно, изменением конформации макромолекул при плавлении ПТГФ [10].

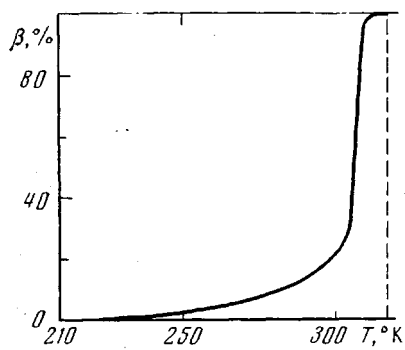

Рис. 2. Зависимость доли расплава кристаллической части образца ПТГФ 65%-ной кристалличности от температуры

ТГФ плавился изотермично (80% образца плавилось в интервале 0,03° К). Энтальпия плавления определена методом непрерывного ввода теплоты; средний результат двух опытов $\Delta H_{пл}^\circ=8{,}54\pm0{,}02$ *кДж·моль*$^{-1}$. Энтропия плавления $\Delta S_{пл}^\circ=58{,}8\pm0{,}45$ *Дж·моль*$^{-1}$ °К$^{-1}$. Из измерений ряда равновесных значений температуры T_F в зависимости от доли расплава образца F найдены нормальные температуры плавления исследованного образца ($T_{пл}=164{,}70\pm0{,}01$ °К) и ТГФ 100%-ной чистоты ($T_{пл}^\circ=164{,}76\pm0{,}01$ °К). Расчет суммарного содержания примесей ($N_2=0{,}20\pm0{,}01$ мол.%) в исследованном образце выполнен по уравнению: $-\ln(1-N_2)=A\cdot\Delta T(1+B\Delta T+\ldots)$, где $A=0{,}03780\pm0{,}00010$° К$^{-1}$, $B=0{,}004573\pm0{,}000005$° К$^{-1}$ — первая и вторая криоскопические константы ТГФ по данным наших измерений, а $\Delta T=0{,}053$° К — депрессия температуры плавления.

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций ПТГФ 100- и 0%-ной кристалличности были сделаны те же допущения, что и в наших предыдущих работах по термодинамике *транс*-полипентенамера [11, 12]. Теплоемкость ПТГФ экстраполировали от 5 до 0° К по уравнению $C_p^\circ=0{,}00164285\ T^3-0{,}0076425\ T$, которое описывает экспериментальные значения C_p° ($\alpha=65\%$) в интервале 6—9° К с точностью ~1,5%.

Теплоемкость ТГФ от 8 до 0° К экстраполировали по функции Дебая $C_p^\circ=6D\ (143{,}6/T)$; она описывает усредненные значения C_p° ТГФ в интервале 9—16° К с точностью 0,7%. Экспериментальные значения C_p° ТГФ в газообразном состоянии взяты в работе [13], энтальпия и энтропия испарения при $T^\circ_{кип}=338{,}9$° К — в [14]. Расчеты $H_T^\circ-H_0^\circ$ и $S_T^\circ-S_0^\circ$

Таблица 2

Термодинамические функции ТГФ

T, °К	C_p°, Дж·моль$^{-1}$·°К$^{-1}$	$H_T^\circ-H_0^\circ$, кДж·моль$^{-1}$	S_T°, Дж·моль$^{-1}$·°К$^{-1}$	$-(G_T^\circ-H_0^\circ)$, кДж·моль$^{-1}$
	Кристаллическое состояние			
0	0	0	0	0
5	0,1174	0,00003	0,0244	0,00002
10	0,9000	0,0023	0,3009	0,0007
25	11,77	0,0845	4,585	0,0301
50	34,16	0,6736	20,04	0,3283
100	57,88	3,056	52,14	2,158
164,76	81,65	7,572	36,47	6,674
	Жидкое состояние			
164,76	107,4	16,11	138,3	6,674
200	107,3	19,88	159,0	11,92
250	113,4	25,37	183,4	20,50
298,15	123,9	31,07	203,9	29,72
338,9	141,4	36,41	221,0	38,48
	Газообразное состояние			
338,9	88,40	69,09	317,4	38,48
350	91,70	70,08	320,3	42,02
400	106,4	75,03	333,5	58,36

Таблица 3

Термодинамические функции ПТГФ

T, °К	C_p°, Дж·моль$^{-1}$ °К$^{-1}$	$H_T^\circ-H_0^\circ$, кДж·моль$^{-1}$	$S_T^\circ-S_0^\circ$, Дж·моль$^{-1}$ °К$^{-1}$	$-(G_T^\circ-H_0^\circ)$, кДж·моль$^{-1}$
	Кристаллическое состояние			
0	0	0	0	0
5	0,1671	0,000184	0,0484	0,0000578
15	3,660	0,01618	1,464	0,005779
30	12,24	0,1332	6,537	0,06287
100	47,00	2,309	39,79	1,669
200	81,30	8,748	83,06	7,864
316	121,6	20,56	128,9	20,18
	Жидкое состояние			
316	145,8	31,56	163,7	20,18
350	151,4	36,61	179,0	26,04
400	159,8	44,39	199,7	35,51
	Стеклообразное состояние			
10	1,460	0,003671	0,4793	0,001121
20	6,360	0,04120	2,886	0,01651
40	18,27	0,2866	10,91	0,1498
80	38,82	1,449	30,22	0,9685
160	67,80	5,765	66,48	4,872
186	76,60	7,643	77,33	6,741
	Высокоэластическое состояние			
186	124,9	7,643	77,33	6,741
316	145,8	25,23	148,6	21,71

ПТГФ и ТГФ выполнены численным интегрированием по соответствующим зависимостям $C_p^\circ=f(T)$ (рис. 1) и $C_p^\circ=f(\ln T)$ по методу Симпсона на ЭВМ. Величина $G_T^\circ-H_0^\circ$ вычислена по уравнению Гиббса — Гельмгольца. Результаты приведены в табл. 2 и 3.

Параметры стеклообразного ПТГФ. По полученным данным (табл. 2) рассчитаны нулевая энтропия стеклообразного ПТГФ ($S_0°=15{,}2\pm\pm0{,}6$ *Дж·моль*$^{-1}$ °К$^{-1}$) и разность энтальпий стеклообразного и кристаллического полимера при 0 °К[$(\overset{\circ}{H}_{0,с}-\overset{\circ}{H}_{0,к})=6{,}3\pm0{,}3$ *кДж·моль*$^{-1}$]. Расчеты этих величин выполнены по уравнениям

$$S_0°=\int_0^{T_{пл}}[C_p°(100\%)-C_p°(0\%)]d\ln T+\Delta S_{пл}° \quad (3)$$

$$\overset{\circ}{H}_{0,с}-\overset{\circ}{H}_{0,к}=\int_0^{T_{пл}}[C_p°(100\%)-C_p°(0\%)]d\ln T+\Delta H_{пл} \quad (4)$$

Нулевая энтропия ПТГФ 100%-ной кристалличности, обусловленная несовершенством кристаллов и энтропией смешения макромолекул разной длины, вероятно, мала [11]. $S_0°$ оценена также путем сравнения

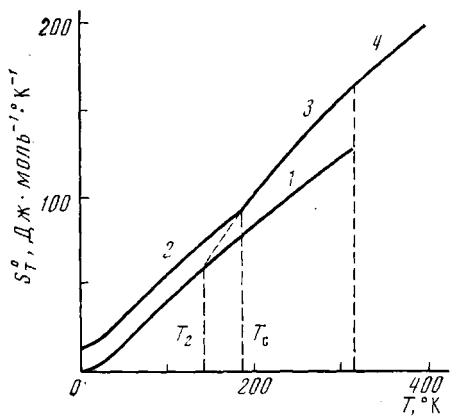

Рис. 3

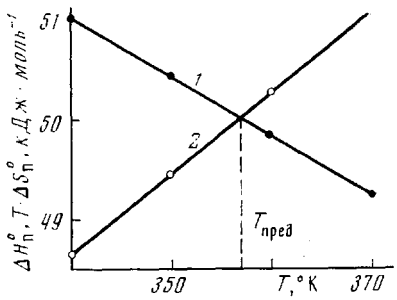

Рис. 4

Рис. 3. Энтропийная диаграмма ПТГФ:

1 — энтропия кристаллического полимера, *2* — стеклообразного, *3* — высокоэластического. *4* — жидкого

Рис. 4. Зависимость энтальпийного (*1*) и энтропийного факторов (*2*) процесса полимеризации ТГФ от температуры

энтропии процесса ТГФ(ж)→ПТГФ(в.э), найденной по данным о равновесии ($\Delta S°_{п,р}=-49\pm2{,}5$ *Дж·моль*$^{-1}$·°К$^{-1}$ при 298° К [5] и по $C_p°=f(T)$ аморфного полимера и мономера ($\Delta S°_{п,C_p°}=-62{,}8\pm0{,}5$ *Дж·моль*$^{-1}$ °К$^{-1}$ при той же температуре по данным наших измерений). Расчет по уравнению $S_0°=\Delta\overset{\circ}{S}_{п,р}-\Delta\overset{\circ}{S}_{п,C_p°}$ приводит к значению $S_0°=14\pm3$ *Дж·моль*$^{-1}$ °К$^{-1}$, хорошо согласующемуся с вычисленным выше.

На рис. 3 представлена энтропийная диаграмма, построенная по данным об энтропиях различных физических состояний полимера. Согласно [15, 16], T_2 — гипотетическая температура, при которой в процессе охлаждения веществ в стеклообразном состоянии исчезает конфигурационная энтропия стекла $S°_{конф}$ для стеклообразного ПТГФ, равна 142° К. Она найдена, как это принято в [17], путем экстраполяции кривой *3* до пересечения с кривой *1* (рис. 3). В работе [16] показано, что для различных стеклующихся веществ $T_c/T_2=1{,}29\pm0{,}14$. Эта закономерность соблюдается и для ПТГФ: $T_c/T_2=186°$ К/142° К=1,31. В той же работе пред-

ложена формула для оценки $S^\circ_{конф}$, близкой к их S_0°

$$S^\circ_{конф} = \int_{T_2}^{T_c} \Delta C_p^\circ(0\%)\, d\ln T \qquad (5)$$

Подставив в (5) значения T_2, T_c ΔC_p° (0%) для ПТГФ, получили $S_{конф}$=13,0 *Дж·моль*$^{-1}$ °К$^{-1}$, близкую к его S_0°.

Термодинамика полимеризации. В табл. 4 приведены термодинамические параметры полимеризации ТГФ.

Таблица 4

Термодинамические параметры полимеризации ТГФ (p=101,325 *кПа*)

T, °К	$-\Delta H^\circ_п$, *кДж·моль*$^{-1}$	$-\Delta S^\circ_п$, *Дж·моль*$^{-1}$ °К$^{-1}$	$-\Delta G^\circ_п$, *кДж·моль*$^{-1}$
Мономер (к) * ⇌ полимер (к)			
5	17,0	−0,024	17,0
50	17,1	4,45	16,9
164,76	18,4	18,0	15,5
Мономер (ж) ⇌ полимер (к)			
164,76	27,0	69,8	15,5
298,15	29,6	81,9	5,2
316	29,7	83,6	3,3
Мономер (ж) ⇌ полимер (ж)			
316	18,7	48,8	3,3
338,9	18,4	46,9	2,5
Мономер (г) ⇌ полимер (ж)			
338,9	51,1	143,3	2,5
357	50,2	140,6	0
400	47,7	133,8	−5,8
Мономер (к) ⇌ полимер (с)			
5	10,2	−15,1	10,1
50	10,4	−10,7	10,8
164,76	11,6	2,89	11,2
Мономер (ж) ⇌ полимер (с)			
164,76	20,2	54,7	11,2
186	20,9	58,8	10,0
Мономер (ж) ⇌ полимер (в.э)			
298,15	18,8	47,6	4,4

* В скобках указано физическое состояние ТГФ и ПТГФ: к — кристаллический, с — стеклообразный, ж — жидкий; в.э — высокоэластический.

Энтальпия полимеризации рассчитана по энтальпиям сгорания мономера и полимера. Для ТГФ ΔH_c° (ж; 293° К)=2505±2 *кДж·моль*$^{-1}$ опубликована в [18]; для ПТГФ 60%-ной кристалличности измерена Е. Г. Кипарисовой: $\Delta H_c^\circ(\alpha=60\%;\ 298°\ К)=-2480{,}2\pm0{,}8$ *кДж·моль*$^{-1}$. Приведен средний результат восьми определений и указано среднеквадратичное отклонение. Анализ продуктов сгорания полимера на CO_2 показал, что сгорание было полным. По $\Delta H_c^\circ(\alpha=60\%)$ и $\Delta H_{пл}^\circ$ ПТГФ рассчитаны: ΔH_c°(к; 298° К)=−2475±0,9 *кДж·моль*$^{-1}$ и ΔH_c°(в.э; 298° К)=−2486±±0,9 *кДж·моль*$^{-1}$.

По этим данным энтальпия полимеризации жидкого ТГФ в ПТГФ 100- и 0%-ной кристалличности соответственно равны $\Delta H_п^\circ$(ж; к)=

$=-30\pm2{,}2$ *кДж·моль*$^{-1}$ и $\Delta H_п^\circ$(ж; в.э.)$=19\pm2{,}2$ *кДж·моль*$^{-1}$. Основной вклад в $\Delta H_п^\circ$ ТГФ вносит энергия напряжения пятичленного кольца ($E_{напр}=21$ *кДж·моль*$^{-1}$ [19]), высвобождающаяся при раскрытии цикла. Видно, что [$\Delta H_п^\circ$(ж; в.э.)] и $E_{напр}$ практически совпадают. $\Delta H_п^\circ$ для ряда температур рассчитана по формуле Кирхгоффа.

Энтропии полимеризации $\Delta S_п^\circ$ рассчитаны по энтропиям мономера и полимера, причем при расчете $\Delta S_п^\circ$ (ж; а) учитывалась S_0° стеклообразного ПТГФ. Свободная энергия полимеризации ΔG_0° найдена по уравнению Гиббса — Гельмгольца.

Равновесная концентрация мономера $[M]_р$ может быть вычислена по значениям $\Delta G_п^\circ$ (табл. 4) по формуле $[M]_р=\exp(\Delta G_п^\circ/RT)$. При стандартных условиях ($T=298{,}15^\circ$ K и $p=101{,}325$ *кПа*) для процесса ТГФ(ж)→ПТГФ(к) $[M]_р=0{,}13$ мол. долей, если при тех же условиях образуется ПТГФ в высокоэластическом состоянии, то $[M]_р=0{,}19$ мол. долей.

Верхняя предельная температура полимеризации ТГФ ($T_{пред}=357\pm1^\circ$ K) определена графически (рис. 4) по экспериментальным зависимостям $\Delta H_п^\circ=f(T)$ и $T\cdot\Delta S_п^\circ=f(T)$. Полученное значение совпадает с результатами определений $T_{пред}$ по данным о равновесии: 358° K [20] и 356° K [4].

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
14 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дж. Фурукава, Т. Саегуса,* Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», 1965, стр. 327.
2. *G. Trick, J. Ryan,* Химия и технология полимеров, «Мир», 1967, стр. 68.
3. *Б. А. Розенберг, О. М. Чехута, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев,* Высокомолек. соед., *6*, 2030, 1964.
4. *W. K. Busfield, R. M. Lee, D. Merigold,* Makromolek. Chem., *156*, 183, 1972.
5. *J. Leonard, D. Maheax,* J. Macromolec. Sci., *A7*, 1421, 1973.
6. *G. A. Clegg, D. R. Gee, T. P. Melia, A. Tyson,* Polymer, *9*, 501, 1968.
7. *Б. В. Лебедев, В. Я. Литягов,* Межвузовский сб. Термодинамика органических соединений, Горький, вып. 5, 1976, стр. 89.
8. *Е. Г. Кипарисова, Т. А. Быкова, Б. В. Лебедев,* Сб. докладов VII Всесоюзной конференции по калориметрии, Черноголовка, 1977, стр. 106.
9. *S. Alford, M. Dole,* J. Amer. Chem. Soc., *77*, 4774, 1955.
10. *В. П. Рощупкин, Б. В. Озерковский, Г. В. Королев,* Высокомолек. соед., *A11*, 1356, 1969.
11. *Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович,* Высокомолек. соед., *Б18*, 416, 1976.
12. *Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. Я. Литягов, Ю. В. Коршак, В. М. Кутейников,* Высокомолек. соед., *A18*, 2444, 1976.
13. *D. W. Scott,* J. Chem. Thermodyn., *26*, 833, 1970.
14. *Коидзуми Эй, Оути Синъити,* J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., *A29*, 501, 1970.
15. *G. H. Gibbs, E. A. Dimarzio,* J. Chem. Phys., *28*, 273, 1958.
16. *G. Adam, G. H. Gibbs,* J. Chem. Phys., *43*, 139, 1965.
17. *B. V. Lebedev, I. B. Rabinovich, A. A. Evstropov,* J. Chem. Thermodyn., *9*, 101, 1977.
18. *R. C. Cass, S. E. Fletcher, C. T. Mortimer, H. D. Springall, T. R. White,* J. Chem. Soc., 1958, 1406.
19. *С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, М. П. Козина,* Докл. АН СССР, *117*, 452, 1957; *122*, 109, 1958.
20. *M. P. Dreyfuss, P. Dreyfuss,* Advances Polymer Sci., *4*, 528, 1967.