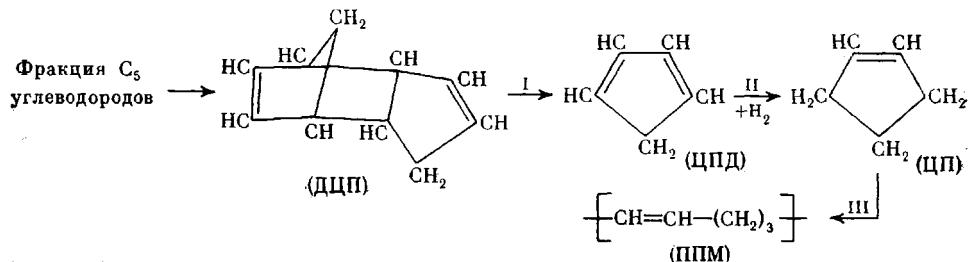


## ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ПОЛИПЕНТЕНАМЕРА

Лебедев Б. В., Литягов В. Я.

Полипентенамер (ППМ), образующийся в процессе обратимой полимеризации циклопентена (ЦП) с раскрытием цикла [1], является новым каучуком, который, по-видимому, найдет широкое промышленное применение [2]. Основным источником получения мономера — ЦП — является фракция C<sub>5</sub> углеводородов, образующихся при получении крекинг-бензина [3] и содержащая ЦП, дициклопентадиен (ДЦП), циклопентадиен (ЦПД). Последовательность реакций синтеза ППМ можно представить следующей схемой:



С целью определения термодинамических критериев процессов I—III в данной работе впервые калориметрически изучена теплоемкость  $C_p^\circ$  температуры и энталпии физических переходов ДЦП и ЦПД в области 14—330° К с точностью ~0,2%. Термодинамика ППМ изучена нами ранее и результаты опубликованы в [4, 5]. Использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика работы описаны в [6]. Применили промышленный эндо-ДЦП, очищенный ректификацией. По калориметрическим и хроматографическим данным он содержал ~1 мол.% ЦПД. Образец ЦПД получен мономеризацией ДЦП при  $T > 450$ ° К по методике [7]. В процессе загрузки ЦПД в калориметр при комнатной температуре 2,4 мол.% его самопроизвольно димеризовались в ДЦП (по нашим данным о депрессии температуры плавления). В калориметре ЦПД практически (по-видимому, по кинетическим причинам) не димеризовался до 230° К, что установлено по отсутствию самоизогрева калориметра с веществом. Чувствительность калориметра была  $1 \cdot 10^{-6}$  вт. Результаты элементного анализа изученных объектов с точностью 0,2—0,3 вес.% соответствовали рассчитанным по их формулам.

Таблица 1

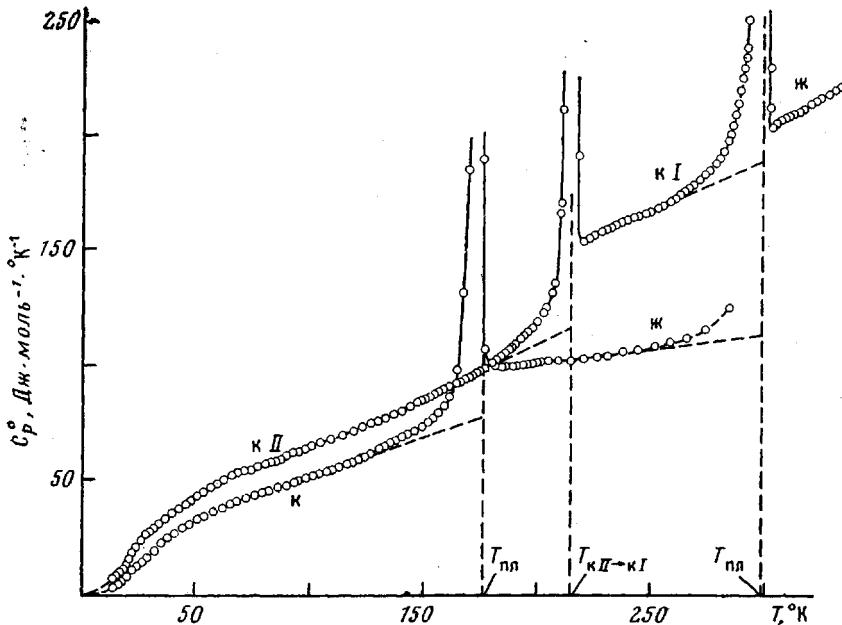
Термодинамические функции изученных веществ при стандартных условиях  
( $T=298,15$ ° К;  $P=101,325$  кПа)

Вещество	$C_p^\circ$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$H_T^\circ - H_0^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$S_T^\circ$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$-(G_T^\circ - H_0^\circ)$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
ДЦП (кI)	188,7	36,88	230,0	31,71
ЦПД (ж)	115,3	28,00	162,7	26,46
ЦП (ж) *	122,4	22,63	201,3	32,40
ППМ (ж) *	132,2	26,81	154,1	19,40

\* Рассчитано по данным  $C_p^\circ = f(T)$  [9] и [4] соответственно.

На рисунке представлены экспериментальные значения  $C_p^\circ$  и усредняющие кривые  $C_p^\circ = f(T)$  ДЦП и ЦПД. Для ДЦП наблюдали фазовый переход в кристаллическом состоянии (кII → кI) и плавление. В расчете на 100% ДЦП получены следующие значения температур, энталпий  $\Delta H$

и энтропий  $\Delta S$  переходов. Для  $\text{кII} \rightarrow \text{кI}$ :  $T = 216 \pm 0,1^\circ\text{K}$ ;  $\Delta H = 9660 \pm 60 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $\Delta S = 40,0 \pm 0,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot ^\circ\text{К}^{-1}$ ; для  $\text{кI} \rightarrow \text{жидкость}$ :  $T = 304,8 \pm 0,1^\circ\text{K}$ ,  $\Delta H = 2220 \pm 15 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $\Delta S = 6,1 \pm 0,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot ^\circ\text{К}^{-1}$ . Судя по малой энтропии плавления, кристаллы  $\text{кI}$  можно считать пластическими [8].



Теплоемкость дицикlopентадиена (кII и кI — кристаллического, ж — жидкого) и цикlopентадиена (к — кристаллического, ж — жидкого); кII  $\rightarrow$  кI — переход в пластические кристаллы

Для плавления ЦПД 100%-ной чистоты получено:  $T_{\text{пл}} = 176,60 \pm 0,01^\circ\text{K}$ ,  $\Delta H_{\text{пл}} = 8010 \pm 15 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot ^\circ\text{К}^{-1}$ ,  $\Delta S_{\text{пл}} = 45,4 \pm 0,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot ^\circ\text{К}^{-1}$ . При  $T > 230^\circ\text{K}$  наблюдали выделение теплоты из-за димеризации ЦПД, которое около  $285^\circ\text{K}$  становилось таким интенсивным, что дальнейшие измерения  $C_p^\circ$  были невозможными.

Для расчета термодинамических функций (табл. 1) теплоемкость исследованных веществ экстраполировали от  $14$  до  $0^\circ\text{K}$  по функции теплоемкости Дебая, как описано в [4, 5].

В табл. 2 приведены термодинамические параметры реакций синтеза ППМ. Энталпии реакций мономеризации ДЦП и гидрирования ЦПД при  $298,15^\circ\text{K}$  и  $P = 101,325 \text{ кПа}$  вычислены по стандартным энталпиям образования ДЦП, ЦПД [7] и ЦП [9], энталпия полимеризации ЦП с образованием аморфного ППМ — по калориметрическим данным [4].

Пересчет  $\Delta H_{298,15}$  рассматриваемых реакций к  $\Delta H^\circ$  для ряда температур производили по формуле Кирхгоффа. Величины  $\Delta S^\circ$  вычислены по абсолютным значениям энтропии реагентов,  $\Delta G^\circ$  — по уравнению Гиббса — Гельмгольца. Как видно из табл. 2, реакция мономеризации ДЦП термодинамически не разрешена в исследованной области температуры:  $\Delta G^\circ > 0$ , причем из значения  $\Delta G^\circ$  следует, что процесс практически полностью сдвинут в сторону образования димера. Так как  $\Delta H^\circ > 0$  и  $\Delta S^\circ > 0$ , то рассматриваемый процесс имеет нижнюю предельную температуру, выше которой он становится возможным. Оценка ее методом [10] приводит к величине  $\sim 450^\circ\text{K}$ .

Процессы гидрирования ЦПД и полимеризации ЦП разрешены, но так как для них  $\Delta H^\circ < 0$  и  $\Delta S^\circ < 0$ , то они имеют верхние предельные температуры  $T_{\text{пред}}$ , выше которых протекание этих процессов невозможно. Для

Таблица 2  
Термодинамические параметры реакций синтеза ППМ  
( $P=101,325$  кПа)

$T, ^\circ\text{K}$	Физическое состояние реагентов	$-\Delta H^\circ, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta S^\circ, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot^\circ\text{К}^{-1}$	$-\Delta G^\circ, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
<b>ДЦП → 2ЦПД</b>				
50	кII; к	-61,2	-10,8	-60,6
200	кII; ж	-81,1	-142	-52,7
298,15	кI; ж	-79,9	-135	-39,6
320	ж; ж	-78,9	-132	-35,4
<b>ЦПД+Н<sub>2</sub> → ЦП</b>				
50	к, г; кI	99,5	93,9	95
200	ж, г; ж	104	113	81
298,15	ж, г; ж	106	103	70
320	ж, г; ж	108	128	67
<b>ЦП → ППМ</b>				
50	кII; к	17,0	60,7	16,7
200	ж; к	24,8	71,5	10,5
298,15	ж; ж	17,5	47,2	3,43
320	ж; ж	17,3	46,5	2,42

реакции гидрирования  $T_{\text{пред}} \sim 850^\circ\text{K}$  ( $P=101,325$  кПа). Верхняя предельная температура полимеризации ЦП находится около  $370^\circ\text{K}$ .

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

Поступила в редакцию  
28 XII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Ofsteed, N. Kalderon, Makromolek. Chem., 154, 21, 1972.
2. В. С. Федоров, Нефтехимия, 16, 3, 1976.
3. W. Graulich, Gummi — Asbest — Kunst, 26, 382, 1973.
4. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. Я. Лятигов, Ю. В. Коршак, В. М. Кутейников, Высокомолек. соед., А18, 2444, 1976.
5. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Высокомолек. соед., Б18, 416, 1976.
6. Б. В. Лебедев, В. Я. Лятигов, Сб. Термодинамика органических соединений, Горький, 1976, вып. 5, стр. 89.
7. Л. И. Павлинов, Л. В. Папулова, Сб. Строение веществ и физико-химический анализ, Калинин, 1973, стр. 76.
8. Дж. Астон, Физика и химия твердого состояния органических соединений, «Мир», 1967, стр. 447.
9. H. H. Huffman, M. Eaton, G. D. Oliver, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2911, 1948.
10. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Quart. Rev., 12, 61, 1958.

УДК 541.64:542.954

#### ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАМИДЫ С СУЛЬФОНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В ЦЕПИ

Маличенко Б. Ф., Работа Л. П.

Ранее [1] были описаны полиамиды из 1,4-ди-(*n*-карбоксифенилсульфонил)тетрафторбензола и ароматических диаминов, а также нефтотиорированные аналоги этих полимеров. Сравнение их свойств показало, что присутствие в макроцепях группировки  $n\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{F}_4\text{-SO}_2$  приводит к некоторому понижению термической устойчивости и устойчивости в кислой среде по сравнению с нефтотиорированными аналогами.