

УДК 541.64:536.6

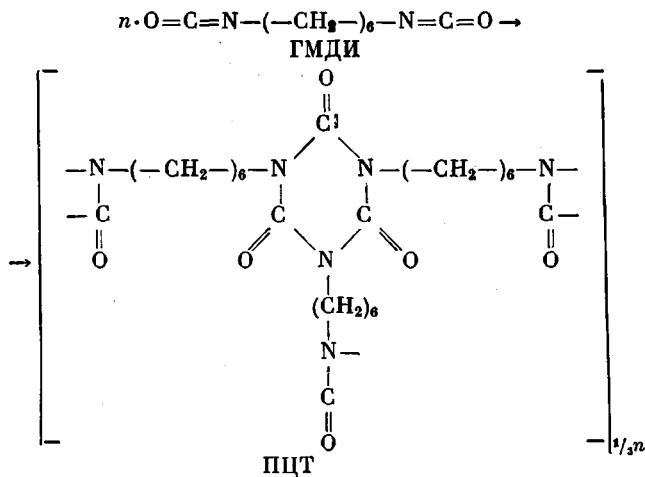
**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА, ПРОЦЕССА
ЕГО ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ И ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ
ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРА В ОБЛАСТИ 13,8—370 К**

*Лебедев Б. В., Быкова Т. А., Кипарисова Е. Г.,
Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Коршак В. В.*

Методами прецизионной адиабатической и изотермической калориметрии и дифференциальной сканирующей микрокалориметрии изучены термодинамические свойства 1,6-гексаметилендизоцианата и его поликлоотримера: изобарная теплоемкость мономера и полимера в области температур 13,8—370 К, термодинамические параметры плавления мономера, параметры стеклования и стеклообразного состояния полимера. Рассчитаны энталпия, энтропия и энергия Гиббса процесса поликлоотримеризации и оценена верхняя предельная температура этого процесса.

Термодинамические параметры процессов поликлоотримеризации ароматических диизоцианатов изучены на примере реакции поликлоотримеризации 4,4'-дифенилметандизоцианата [1]. В работе [2] измерена энталпия поликлоотримеризации 1,6-гексаметилендизоцианата (ГМДИ) в массе при 393,15 К. Кинетика этой реакции изучена в работах [2, 3].

В данной работе содержатся результаты калориметрических исследований термодинамических свойств ГМДИ, его поликлоотримера (ПЦТ) и термодинамических параметров процесса



для области температур 0—370 К.

Для измерения теплоемкости C_p° мономера и поликлоотримера в области 13,8—330 К использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика работы аналогичны описанным в работе [4]. Применяемый калориметр и методика работы позволяли получать C_p° веществ в твердом и жидкок состояниях с точностью $\sim 1\%$ вблизи 10 К, 0,5% в интервале 10—50 К и 0,3% при $T > 50$ К, измерять температуры физических переходов с точностью $\sim 0,02$ К, а энталпии переходов с точностью 0,3%.

Для изучения ПЦТ в области 330—500 К применяли дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДСМ-2 (масса образца ПЦТ $3,2 \cdot 10^{-5}$ кг, скорость сканиро-

вания 0,1 К/с; эталон – бензойная кислота марки К-2, полученная из ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева). Конструкция калориметра и методика работы подробно описаны в работах [5, 6]. Ряд термодинамических характеристик ПЦТ получен методом ДТА (прибор ПРТ-1000 М). Конструкция и методика работы на приборе описаны в работе [7]. Поведение полимера при нагревании и охлаждении изучали на этом приборе в области (250–500) К.

Изменение внутренней энергии ΔU_v при сгорании ГМДИ измеряли в изотермическом калориметре с бомбой по методике [8]. Давление кислорода в бомбе $3 \cdot 10^3$ кПа. Хроматографически установлено, что кислород, используемый для сжигания, содержал 0,8% N_2 , 0,002% CO_2 и 0,001% углеводородов. Калибровку установки проводили по эталонной бензойной кислоте марки К-2 ($\Delta U_v = -26443 \pm 5,3$ Дж·г⁻¹). Энергетический эквивалент калориметра $W = (76383 \pm 15)$ Дж·Ом⁻¹ – средний результат 10 определений (указано удвоенное среднеквадратичное отклонение). Проверку надежности работы калориметра проводили также путем измерения ΔU_v эталонной янтарной кислоты. Полученные данные не отличались от значений ΔU_v , приведенных в паспорте, более чем на 0,01%. ГМДИ сжигали в ампулах из ПЭ; $\Delta U_v = -(46476 \pm 9)$ Дж·г⁻¹ применявшегося ПЭ определена в 10 опытах для 298,15 К. Полноту сгорания контролировали по содержанию CO_2 (погрешность анализа 0,05%) и CO (чувствительность $6 \cdot 10^{-6}$ г) в продуктах сгорания.

ГМДИ подвергали вакуумной ректификации (т. кип.=432 К/2,66 кПа). Калориметрически по депрессии температуры плавления установлено, что суммарное содержание примесей в полученном таким образом образце составляет $(0,47 \pm 0,05)$ мол. %. Титрованием по Фишеру обнаружено, что образец мономера содержит 0,008 вес. % воды. Найдено, вес. %: С 57,63; Н 7,55. Вычислено, %: С 57,13; Н 7,19. ПЦТ получен по методике [9] с использованием каталитической системы тритилендиамин – фенилглицидиловый эфир в соотношении 1 : 5. В ИК-спектре (прибор UR-20) полученного ПЦТ отсутствовали полосы поглощения уретидионовой (1780 cm^{-1}) и карбодиимидной (2115 – 2145 cm^{-1}) структур и наблюдалась полоса 1700 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями группы C=O изоциануратного цикла, что является следствием практически полной конверсии изоциануратных групп исходного ГМДИ и высокой степени селективности процесса его полициклотримеризации. Найдено для повторяющегося звена ПЦТ, вес. %: С 57,78; Н 7,30; N 17,07. Вычислено, %: С 57,13; Н 7,19; N – 16,66. По данным рентгеноструктурного анализа (прибор ДРОН-3,0), образец ПЦТ полностью аморфный.

Теплоемкость ГМДИ измеряли в области 13,8–330 К, ПЦТ в области 13,8–370 К. Масса исследованного образца мономера $7,4445 \cdot 10^{-3}$ кг, полимера $4,6990 \cdot 10^{-3}$ кг. В 26 сериях измерений для ГМДИ получено 113 экспериментальных значений C_p° , для ПЦТ в 28 сериях 110. Разброс точек C_p° около соответствующих усредняющих кривых $C_p^\circ = f(T)$ не превышал 0,3%.

Экспериментальные значения C_p° и усредняющие кривые $C_p^\circ = f(T)$ мономера и полициклотримера представлены на рисунке. Видно, что теплоемкость ГМДИ в кристаллическом и жидкоком состояниях плавно увеличивается с ростом температуры; разрыв графика $C_p^\circ - T$ обусловлен плавлением. При медленном охлаждении жидкости удавалось переохладить ее на ~ 10 К ниже температуры плавления, после чего наступала самопроизвольная и полная кристаллизация мономера.

Теплоемкость полициклотримера также плавно увеличивается с ростом температуры. Сравнительно резкое увеличение C_p° образца в интервале 300–350 К связано с расстеклованием полимера. В остальном кривая $C_p^\circ = f(T)$ для него не имеет каких-либо особенностей.

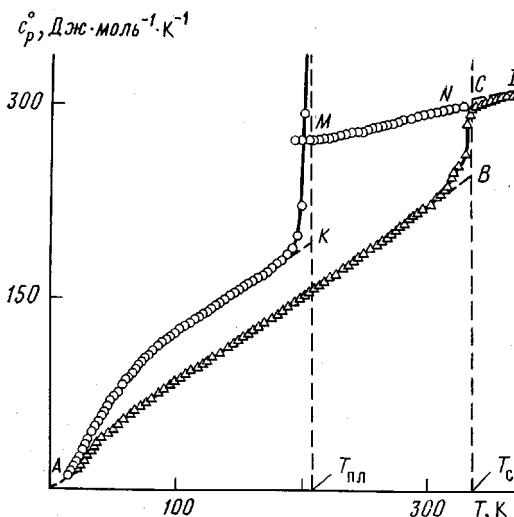
Термодинамически равновесная температура плавления $T_{\text{пп}}^\circ = 206,06 \pm 0,02$ К определена по экспериментально измеренной зависимости термодинамически равновесной температуры плавления образца ГМДИ T_f° от доли расплава F по графику $T_f^\circ - F^{-1}$ [10]. График $T_f^\circ - F^{-1}$ представлял собой прямую, хорошо описываемую уравнением

$$T_f^\circ = T_0^\circ - F^{-1}(T_0^\circ - T_i^\circ), \quad (1)$$

где $T_i^\circ = 205,975$ К – температура плавления исследованного образца ($F=1$); $T_0^\circ = 206,064$ К – термодинамически равновесная температура плавления ГМДИ 100%-ной чистоты ($F=0$); далее T_0° обозначили как $T_{\text{пп}}^\circ$.

Энтальпию плавления $\Delta H_{\text{пп}}^\circ = 18,64 \pm 0,01$ кДж·моль⁻¹ измеряли методом непрерывного ввода теплоты [11] в трех опытах. Энтропию плавления $\Delta S_{\text{пп}}^\circ = 90,46 \pm 0,05$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ вычислили по значениям $\Delta H_{\text{пп}}^\circ$ и $T_{\text{пп}}^\circ$. Увеличение теплоемкости $\Delta C_p^\circ = 79,1$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ при плавлении получили графически (рисунок, отрезок КМ).

Температуру стеклования ПЦТ $T_c^\circ = 334 \pm 2$ К определили по методу [6]. Увеличение теплоемкости полимера при расстекловывании его $\Delta C_p^\circ =$



Теплоемкость кристаллического (AK) и жидкого (MN) ГМДИ, а также стеклообразного (AB) и высокоэластического (CD) ПЦТ. Пояснения в тексте

=53,0 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ найдено графически (рисунок, отрезок BC). По формуле, предложенной в работе [12], $S_k^\circ = \Delta C_p^\circ \ln(1,29 \pm 0,14)$ и значению ΔC_p° полимера оценили его конфигурационную энтропию $S_k = 14$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ (в расчете на 1/3 моля ПЦТ). Методом ДТА установлено, что при нагревании ПЦТ вплоть до 500 К в нем отсутствуют какие-либо фазовые превращения, а при 500 К наблюдается начало разложения его.

Наличие $T_0^\circ - T_1^\circ = \Delta T_{\text{пл}}^\circ = 0,089$ К (депрессия температуры плавления у ГМДИ) обусловлено, конечно, содержанием примесей в исследованном образце мономера. Методом Мастрэнжелло и Дорнте [13] рассчитан эффективный коэффициент K_a распределения примесей между кристаллическим и жидким ГМДИ

$$K_a = \frac{2}{3} \left(\frac{T_{1,0}^\circ - T_{0,5}^\circ}{T_{0,5}^\circ - T_{0,25}^\circ} - \frac{1}{2} \right), \quad (2)$$

где $T_{1,0}^\circ$, $T_{0,5}^\circ$ и $T_{0,25}^\circ$ – равновесные температуры при долях расплава $F=1,0; 0,5; 0,25$ (вычислены по уравнению (1)). По расчету $K_a=0$, из чего следует, что примеси не образуют твердых растворов с ГМДИ. В этой связи для расчета суммарного содержания примесей X_2 применили уравнение [10]

$$-\ln(1-X_2) = A \cdot \Delta T_{\text{пл}}^\circ (1 + B \cdot \Delta T_{\text{пл}}^\circ + \dots), \quad (3)$$

где A и B – первая и вторая криоскопические константы, вычисленные нами по калориметрическим данным в соответствии с уравнениями

$$A = \frac{\Delta H_{\text{пл}}^\circ}{R(T_{\text{пл}}^\circ)^2} = 0,05200 \text{ К}^{-1}, \quad (4)$$

$$B = \frac{1}{T_{\text{пл}}^\circ} - \frac{1}{2} \frac{\Delta C_p^\circ (T_{\text{пл}}^\circ)}{\Delta H_{\text{пл}}^\circ} = 0,00273 \text{ К}^{-1} \quad (5)$$

Решив уравнение (3) относительно X_2 , получили $X_2 = 0,0047 \pm 0,0005$.

Для расчета термодинамических функций (табл. 1 и 2) зависимости $C_p^\circ = f(T)$ для ГМДИ и ПЦТ экстраполировали от 14 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^\circ = nD(\theta_D/T), \quad (6)$$

где D – символ функции Дебая, n и θ_D – специально подобранные параметры: для мономера $n=8$, $\theta_D=115,4$ К; для полимера соответственно 12 и 90,5.

Уравнение (6) с указанными параметрами описывает соответствую-

Таблица 1

Термодинамические функции ГМДИ (в расчете на моль)
при $p=101,325$ кПа

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$S^\circ(T), \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
Кристаллическое состояние				
5	0,4223	0,00049	0,1162	0,00009
10	3,381	0,0085	1,106	0,0026
15	10,27	0,0411	3,656	0,0137
20	19,05	0,1142	7,798	0,0417
25	28,45	0,2328	13,05	0,0934
30	37,80	0,3985	19,06	0,1734
40	55,82	0,8689	32,47	0,4299
50	71,20	1,505	46,61	0,8251
60	84,82	2,287	60,83	1,362
80	106,1	4,203	88,23	2,856
100	122,9	6,497	113,8	4,879
150	156,6	13,51	170,2	12,02
200	189,7	22,15	219,7	21,78
206,06	193,9	23,32	225,4	23,13
Жидкое состояние				
206,06	273,0	41,96	315,9	23,13
250	281,8	54,13	369,4	38,22
298,15	294,0	67,99	420,1	57,25
330	302,5	77,49	450,3	71,12

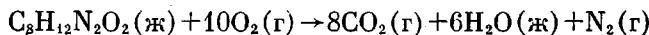
Таблица 2

Термодинамические функции полициклотимера ПЦТ
(в расчете на 1/3 звена) при $p=101,325$ кПа

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$S^\circ(T), \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
Стеклообразное состояние				
0	0	0	14	0
5	0,4367	0,0005	14,11	0,0701
10	3,327	0,0086	15,12	0,1426
15	8,730	0,0382	17,44	0,2235
20	14,24	0,0960	20,73	0,3186
25	19,58	0,1806	24,48	0,4313
30	25,07	0,2923	28,54	0,5640
40	35,80	0,5967	37,23	0,8920
50	45,23	1,004	46,27	1,310
60	53,97	1,500	55,30	1,818
80	69,27	2,735	72,87	3,099
100	83,87	4,267	90,00	4,733
150	117,3	9,293	130,3	10,25
200	151,0	15,99	168,6	17,73
250	187,0	24,42	206,1	27,10
298,15	222,7	34,27	242,0	37,87
300	224,0	34,67	243,4	38,33
Высокоэластичное состояние				
350	306,7	48,13	284,6	51,50
370	309,8	54,30	301,8	57,37

щие экспериментальные значения C_p° в интервале 14–20 К с погрешностью $\pm 1\%$. Принимали, что при $T < 14$ К оно воспроизводит C_p° мономера и полимера с той же точностью. Расчет $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$ выполнили численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно на ЭВМ. При расчете энтропии аморфного полимера принимали S_e° , равной его нулевой энтропии $S_e^\circ(0)$ при 0 К. Справедливость этого допущения обоснована в работах [14, 15]. Энергию Гиббса вычислили по уравнению Гиббса – Гельмгольца.

Исследовали также энталпию сгорания и термохимические параметры образования ГМДИ и ПЦТ. Проведено семь опытов по определению энталпии сгорания ГМДИ, масса вещества в отдельных опытах составляла 0,4624–0,5733 г, количество выделившейся энергии в опытах 27 465–32 723 Дж; отношение масс CO₂, найденных в продуктах сгорания и вычисленных по уравнению сгорания мономера, составляло 99,74: 99,89 %. Полученное значение $\bar{\Delta}U_b = 26\ 944 \pm 16$ Дж·г⁻¹. Анализ газообразных продуктов сгорания проводили после каждого опыта, причем окись углерода не обнаружена ни в одном из опытов. При вычислении ΔU_b вносили обычные термохимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания навески вещества, сгорание применявшегося ПЭ, образование раствора HNO₃. По данным о ΔU_b вычислили стандартную энталпию сгорания $\Delta H_c^\circ = -4535,9 \pm 2,5$ кДж·моль⁻¹ ГМДИ, соответствующую процессу



при 298,15 К и $p=101,325$ кПа.

Наличие ΔH_c° позволило рассчитать стандартные термохимические параметры образования жидкого мономера, соответствующие процессу 8С(тв) + 6H₂(г) + N₂(г) + O₂(г) → C₈H₁₂N₂O₂(ж): $\Delta H_f^\circ = -327,2 \pm 2,5$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S_f^\circ = -705,5 \pm 1,6$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ и $\Delta G_f^\circ = -116,9 \pm 3,0$ кДж·моль⁻¹. При расчете энталпии образования ΔH_f° использовали стандартные энталпии образования жидкой воды и газообразной двуокиси углерода, приведенные в работе [16]. Энтропию образования ΔS_f° рассчитали по нашим (табл. 1) и литературным данным [17] об энтропиях газообразных водорода, кислорода, азота и твердого углерода в форме графита. Энергия образования Гиббса ΔG_f° вычислена по значениям ΔH_f° и ΔS_f° ГМДИ.

В табл. 3 представлены термодинамические параметры поликролитримеризации ГМДИ. Энталпия процесса $\Delta H^\circ = -156,5 \pm 12,6$ кДж·(моль мономера)⁻¹ измерена прямым калориметрированием в массе при 393,15 К и $p=101,325$ кПа. Результаты подробно опубликованы в работе [2]. При других температурах она вычислена нами по формуле Кирхгофа. Энтропия процесса ΔS° рассчитана по абсолютным значениям энтропий реагентов (табл. 1 и 2). Энергия Гиббса ΔG° рассчитана по значениям ΔH° и ΔS° . При оценке термодинамических параметров поликролитримеризации ГМДИ при $T > 330$ К функцию $C_p^\circ - f(T)$ линейно экстраполировали от 330 до 370 К. Видно, что ΔH° , ΔS° и ΔG° процесса отрицательны во всей исследованной области температур. Это означает, что процесс всюду термодинамически разрешен, но имеет верхнюю предельную температуру. Графическая оценка ее по зависимостям $\Delta H^\circ - f(T)$ и $T\Delta S^\circ - f(T)$ приводит к значению $T_b^\circ = 840$ К, что намного превышает температуру начала термического разложения полимера.

Таблица 3

Термодинамические параметры поликролитримеризации ГМДИ при $p = 101,325$ кПа

$T, \text{ К}$	Физическое состояние реагентов *	$-\Delta H^\circ, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\Delta S^\circ, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$-\Delta G^\circ, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
0	к, с	121	-14,0	121
100	к, с	123	23,8	121
200	к, с	127	51,1	117
298,15	ж, с	155	178	102
370 **	ж, вэ	156	184	88,4

* к — кристаллический, с — стеклообразный, вэ — высокоэластический, ж — жидкый.

** C_p° ГМДИ в интервале 330–370 К получена экстраполяцией соответствующих экспериментальных данных (см. рисунок).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б., Кипарисова Е. Г., Евстропов А. А., Коршак В. В., Ларина Л. Ф. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 2, с. 383.
2. Бонецкая А. К., Кравченко М. А., Френкель Ц. М., Панкратов В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 6, с. 1269.
3. Бахитов М. И., Кузнецов Е. В., Зайнутдинова Н. Ш. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 10, с. 768.
4. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
5. Новые научные приборы. ДСМ-2. Вестник АН СССР, 1974, № 7, с. 141.
6. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978, с. 261.
7. Урьяш В. Ф., Мочалов А. Н., Покровский В. А. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1978, вып. 7, с. 88.
8. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966, т. 2, с. 63.
9. Коршак В. В., Виноградова С. В., Слонимский Г. А., Панкратов В. А., Аскадский А. А., Френкель Ц. М., Ларина Л. Ф., Бычко К. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1244.
10. Александров Ю. И. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975, с. 80.
11. Lebedev B. V., Yevstropov A. A., Kiparisova Ye. G. J. Chem. Thermodynamics, 1981, № 3, p. 1185.
12. Adam G., Gibbs J. U. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 1, p. 139.
13. Mastrangelo S. V. R., Dornite R. W. J. Amer. Chem. Soc., 1955, № 23, p. 6200.
14. Bestul A. B., Chang S. S. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, № 12, p. 3731.
15. Лебедев Б. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1979.
16. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания / Под ред. Глушко В. П. М.: Наука, 1972, т. 2.
17. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В. П. М.: ВИНИТИ, 1965–1972, вып. 1–6.

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

Поступила в редакцию
17.XI.1983

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

CALORIMETRIC STUDY OF 1,6-HEXAMETHYLENE DIISOCYANATE, OF ITS POLYCYCLOTIMERIZATION AND FORMED POLYCYCLOTIMER IN THE (13.8-370) K REGION

Lebedev B. V., Bykova T. A., Kiparisova Ye. G.,
Pankratov V. A., Frenkel' Ts. M., Korshak V. V.

Summary

By precise adiabatic and isothermal calorimetry and differential scanning microcalorimetry methods the thermodynamic properties of 1,6-hexamethylene diisocyanate and its polycyclotrimer have been studied: isobaric heat capacity C_p° , thermodynamic parameters of melting of the monomer and of glass transition and glassy state of the polymer. The enthalpy, entropy and Gibbs energy of polycyclotimerization were calculated and the upper limiting temperature of this process was evaluated.