

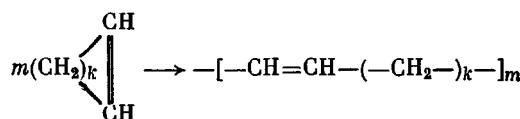
УДК 541.64:536.7

© 1990 г. Н. Н. Смирнова, Б. В. Лебедев

**ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОАЛКЕНОВ
С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА**

Изучены основные закономерности термодинамики полимеризации циклоалкенов в массе с раскрытием цикла в реакции метатезиса. Результаты получены путем точных калориметрических исследований энталпий полимеризации, теплоемкости, температур и энталпий физических переходов, а также энталпий сгорания и образования циклоалкенов общей формулы C_nH_{2n-2} , где n изменяется от 4 до 8, и соответствующих полиалкенономеров в интервале температур 0–(320–350) К.

Циклоалкены полимеризуются с раскрытием колец под влиянием катализаторов метатезиса [1] с разрывом связи $C=C$ в кольце, при этом образуются полиолефины, содержащие двойные углерод-углеродные связи в том же количестве, что и исходные мономеры [1, 2]. Процесс полимеризации можно представить следующей схемой:



Свойства образующихся полимеров близки к свойствам натурального каучука, что обуславливает их практическое применение [3].

В таблице приведены термодинамические параметры полимеризации рассмотренных процессов, полученные в результате точных калориметрических исследований мономеров, процессов их полимеризации в массе и образующихся полимеров.

Энталпии полимеризации циклопентена [5] и циклооктена [10] измерены нами непосредственно при полимеризации их в массе в калориметре типа Скуратова с точностью $\pm 0,5$ кДж·моль, для циклогексена, 4-метилциклогексена и 2,4-диметилциклогексена [5, 7, 8] ΔH_p° вычислили по стандартным энталпиям образования ΔH_f° реагентов, причем для мономеров значения ΔH_f° опубликованы в работе [11], а для полимеров ΔH_f° вычислены по измеренным нами экспериментально энталпиям сгорания полимеров [5, 7, 8] в изотермическом калориметре со статической бомбой, конструкция которого, методика работы и результаты метрологической поверки опубликованы в работе [5]; погрешность определения энталпии сгорания $\sim 0,02\%$. Энталпия полимеризации циклобутена вычислена по энталпиям образования циклобутена, бутадиена и энталпии полимеризации бутадиена [4]; ΔH_p° циклогептена взята из работы [12].

Энтропии рассчитаны по абсолютным значениям энтропий реагентов, которые в свою очередь вычислены по калориметрически изученным (в основном нами) температурным зависимостям теплоемкости C_p° , температурам и энталпиям физических переходов в области 13–(330–350) К с погрешностью (0,2–0,3) %, и только данные о температурной зависимости теплоемкости циклобутена взяты из работы [11], *цис*-полибутадиена – из работы [13], циклопентена и циклогексена – из работы [14].

В работе использовали адабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика работы опубликованы ранее [5]. Суммарное содержание примесей в исходных мономерах, найденное калориметрически по понижению тройной

**Энталпия ΔH_{II}^0 , энтропия ΔS_{II}^0 , функция Гиббса ΔG_{II}^0 полимеризации
циклоалканов в массе с раскрытием колец в реакциях
метатезиса в расчете на 1 моль циклоалкана, превращающегося
в полиалкеномер ($p = 101,325$ кПа)**

T, K	Физическое состояние мономера и полимера *	$-\Delta H_{II}^0$, кДж·моль $^{-1}$	$-\Delta S_{II}^0$, Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$	$-\Delta G_{II}^0$, кДж·моль $^{-1}$
Циклобутен \rightarrow <i>цис</i> -полибутадиен [4]				
298,15	ж; ж	121	52	105
298,15	г; ж	145	131	105
330	г; ж	146	128	104
Цикlopентен \rightarrow <i>цис</i> -полипентеномер [5, 6]				
0	кII; с	10	-40	10
50	кII; с	8,6	-4,4	9,8
100	кI; с	11,3	17,3	10
200	ж; в. э	16,2	53,7	5,4
250	ж; в. э	15,7	51,7	2,8
298,15	ж; в. э	15,4	51,8	0,3
350	ж; в. э	15,2	50,0	-0,8
Цикlopентен \rightarrow <i>транс</i> -полипентеномер [5, 6]				
0	кIII; с	13	-13	13
50	кIII; с	21	-5	20
100	кI; с	23	18	20
200	ж; в. э	19	56	8
250	ж; в. э	19	54	5
298,15	ж; в. э	18	52	2,6
350	ж; в. э	18	51	1,5
Циклогексен \rightarrow регулярно чередующийся бутадиенэтиленовый сополимер (90% <i>транс</i> - и 5% <i>цис</i> -формы) [7]				
0	к; с	26	-15	26
0	к; к	31	0	31
100	к; с	26	-8	27
100	к; к	32	6	31
200	ж; в. э	35	50	25
200	ж; к	41	65	27
298,15	ж; в. э	34	48	20
298,15	ж; к	41	69	21
335	ж; ж	34	46	18
4-Метилциклогексен \rightarrow регулярно чередующийся бутадиенпропиленовый сополимер (90% <i>транс</i> - и 10% <i>цис</i> -формы)				
0	к; к	4,6	0	-4,6
0	к; с	9,8	-19	-9,8
100	к; к	4,0	12	-5,2
100	к; с	9,2	-7	-8,5
200	ж; к	-5,6	75	-9,3
200	ж; в. э	-0,2	55	-10,7
298,15	ж; ж	1,0	49	-15,8
330	ж; ж	1,5	48	-17,3
2,4-Диметилциклогексен \rightarrow регулярно чередующийся <i>цис</i> -изопренпропиленовый сополимер [8]				
298,15	ж; ж	-28	50	-43
2,4-Диметилциклогексен \rightarrow регулярно чередующийся <i>транс</i> -изопренпропиленовый сополимер [8]				
298,15	ж; ж	-85	50	-100

Продолжение таблицы

<i>T, K</i>	Физическое состояние мономера и полимера *	$-\Delta H_{\text{п}}^{\circ}$, кДж·моль $^{-1}$	$-\Delta S_{\text{п}}^{\circ}$, Дж·моль $^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$-\Delta G_{\text{п}}^{\circ}$, кДж·моль $^{-1}$
Циклогентен \rightarrow полигентеномер (70% транс- и 30% цис-формы) [9]				
0	кIII; с	11	-13	11
0	кIII; к	18	0	18
100	кIII; с	12	-7	12
100	кIII; к	18	6	17
200	кIII; в. э	18	37	11
200	кII; к	26	56	15
298,15	ж; в. э	18	37	7
298,15	ж; к	29	70	8
324	ж; ж	17	36	5
Циклооктен \rightarrow полиоктеномер (48% транс- и 52% цис-формы)				
0	кII; к	18	0	18
0	кII; с	6	-35	6
100	кII; к	18	10	17
100	кII; с	6	-25	8
200	кI; к	27	49	17
200	кI; в. э	19	8	17
298,15	ж; к	30	63	12
298,15	ж; в. э	13	9	13
330	ж; ж	13	9	10

* кI, кII, кIII — кристаллическое состояние I, II, III; с — стеклообразное, в. э — высокоэластическое; ж — жидкое; г — газообразное.

точки, не превышало нескольких десятых мольного процента. Полимеры синтезировали из соответствующих мономеров. Циклогексен, 4-метилциклогексен и 2,4-диметилциклогексен непосредственно не полимеризуются, поэтому соответствующие полимеры получали регулярно чередующейся сополимеризацией соответствующих алканов с диенами в лаборатории Е. Н. Кропачевой во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетического каучука им. С. В. Лебедева по методике, аналогичной опубликованной в работе [8]. Для всех изученных полимеров средневязкостная молекулярная масса $M_n > 10^4$, степень чередования мономеров в сополимерах близка к 100%, соотношение цис- и транс-звеньев (таблица) установлено методом ЯМР (прибор «Bruker UX-90»). В исследованной области температур полимеры находились в стеклообразном, частично кристаллическом, высокоэластическом и жидким состояниях.

Типичная зависимость $C_p^{\circ}=f(T)$ полимеров представлена на рис. 1. Энтропию и другие термодинамические функции вычислили для полимеров в аморфном и кристаллическом состояниях по экспериментальным данным для них в частично кристаллическом состоянии. Для полимеров в аморфном состоянии вычисляли энтропию при 0 К $S^{\circ}(0)$. Для изученных полимеров $S^{\circ}(0)$ изменялась от 10 Дж·моль $^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ для цис-полигентеномера до 35 Дж·моль $^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ для полиоктеномера. Значение $S^{\circ}(0)$ учитывали при расчете абсолютных энтропий аморфных полимеров. Использованные методики расчетов опубликованы нами в работе [6].

Мономеры в исследованной области температур находились в кристаллических и жидким состояниях. Все они имели по одному и более физическому переходу в твердом состоянии, причем сложность зависимости $C_p^{\circ}=f(T)$ возрастала с увеличением размера циклов. В качестве примера типичной зависимости теплоемкости от температуры можно указать на результаты, полученные для циклооктена [10].

Функции Гиббса процессов полимеризации вычисляли по данным об энталпиях и энтропиях для них.

На рис. 2, а приведена зависимость $\Delta G_{\text{п}}^{\circ}$ от числа атомов углерода $n=k+2$ в кольце циклоалканов для процессов $M(\text{ж}) \rightarrow \Pi(\text{ж})$, где M — мономер, а Π — полимер, при 298,15 К и стандартном давлении. Видно, что для всех незамещенных циклоалканов уменьшается функция Гиббса ($\Delta G_{\text{п}}^{\circ} < 0$) при полимеризации их в массе при 298,15 К и $p=101,325$ кПа. Это означает, что полимеризация их при указанных физических условиях термодинамически разрешена. С ростом числа атомов углерода в кольце абсолютное значение $\Delta G_{\text{п}}^{\circ}$ быстро убывает от -105 кДж·моль $^{-1}$ для циклобутена до -2,6 кДж·моль $^{-1}$ для цикlopентена, а для последующих циклоалканов значения $\Delta G_{\text{п}}^{\circ}$ сравнительно близки.

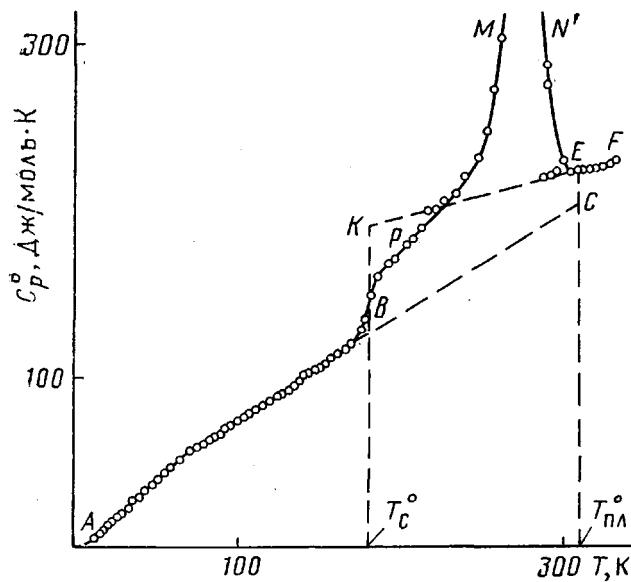


Рис. 1. Теплоемкость полиоктенилена в зависимости от температуры: AP – частично кристаллический (степень кристалличности $\alpha = 37\%$); AB – стеклообразный; KE – высокоэластичный, EF – жидкий; ABC – кристаллический, $PMNE$ – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления; T_c° и T_{pl}° – температуры стеклования и плавления полимера соответственно

Замещение атомов водорода в циклогексене на метильные радикалы приводит к тому, что образующиеся 4-метилциклогексен и 2,4-диметилциклогексен в отличие от циклогексена имеют положительные значения ΔG_n° , т. е. самопроизвольный процесс их полимеризации невозможен по термодинамическим причинам. Отметим, что замещение одного атома водорода на метильный радикал в циклогексене приводит к увеличению ΔG_n° 4-метилциклогексена на 36 кДж·моль $^{-1}$, а в 2,4-диметилциклогексене увеличивает ΔG_n° 2,4-диметилциклогексена на 25 кДж·моль $^{-1}$.

Энтропия полимеризации для четырех-восьмичленных циклов отрицательна. Видно, что ΔS_n° медленно увеличивается от четырех- к шестичленному циклу и быстро возрастает от шести- к восьмичленному циклу (рис. 2, б). Замещение атомов водорода в циклогексене на метильные радикалы не приводит к заметному изменению ΔS_n° для метилзамещенных циклогексенов по сравнению с циклогексеном. Причины этого явления, по-видимому, аналогичны описанным в работе [15] для виниловых мономеров.

Характер изменения энталпии процессов в зависимости от n (рис. 2, в) по форме практически одинаков с соответствующей зависимостью для ΔG_n° . Это связано, конечно, с тем, что энталпия процесса вносит основной вклад в изменение функции Гиббса, а роль энтропийного фактора $T \cdot \Delta S_n^{\circ}$ относительно мала.

Процессы полимеризации незамещенных циклов с n от 4 до 7 имеют верхние предельные температуры полимеризации T_b° , так как их ΔH_n° и ΔS_n° отрицательны: у циклобутена $T_b^{\circ} \sim 1600$ К, у цикlopентена ~ 305 К, если образуется *цис*-полипентеномер, и 350 К, если образуется *транс*-полипентеномер; у циклогексена $T_b^{\circ} \sim 740$, у циклогептена $T_b^{\circ} \sim 450$ К, у циклооктена $T_b^{\circ} \sim 1400$ К.

Относительно влияния температуры и физических состояний реагентов на термодинамические параметры рассмотренных процессов можно отметить следующее: при изменении температуры от 0 до 350 К ΔG_n° у пятивосьмичленных циклов изменяется на 10–15 кДж·моль $^{-1}$, наименьшее значение ΔG_n° при 350 К, наибольшее при 0 К. Отмеченные различия обусловлены вкладом энтропийного фактора. Для одного и того же мономера

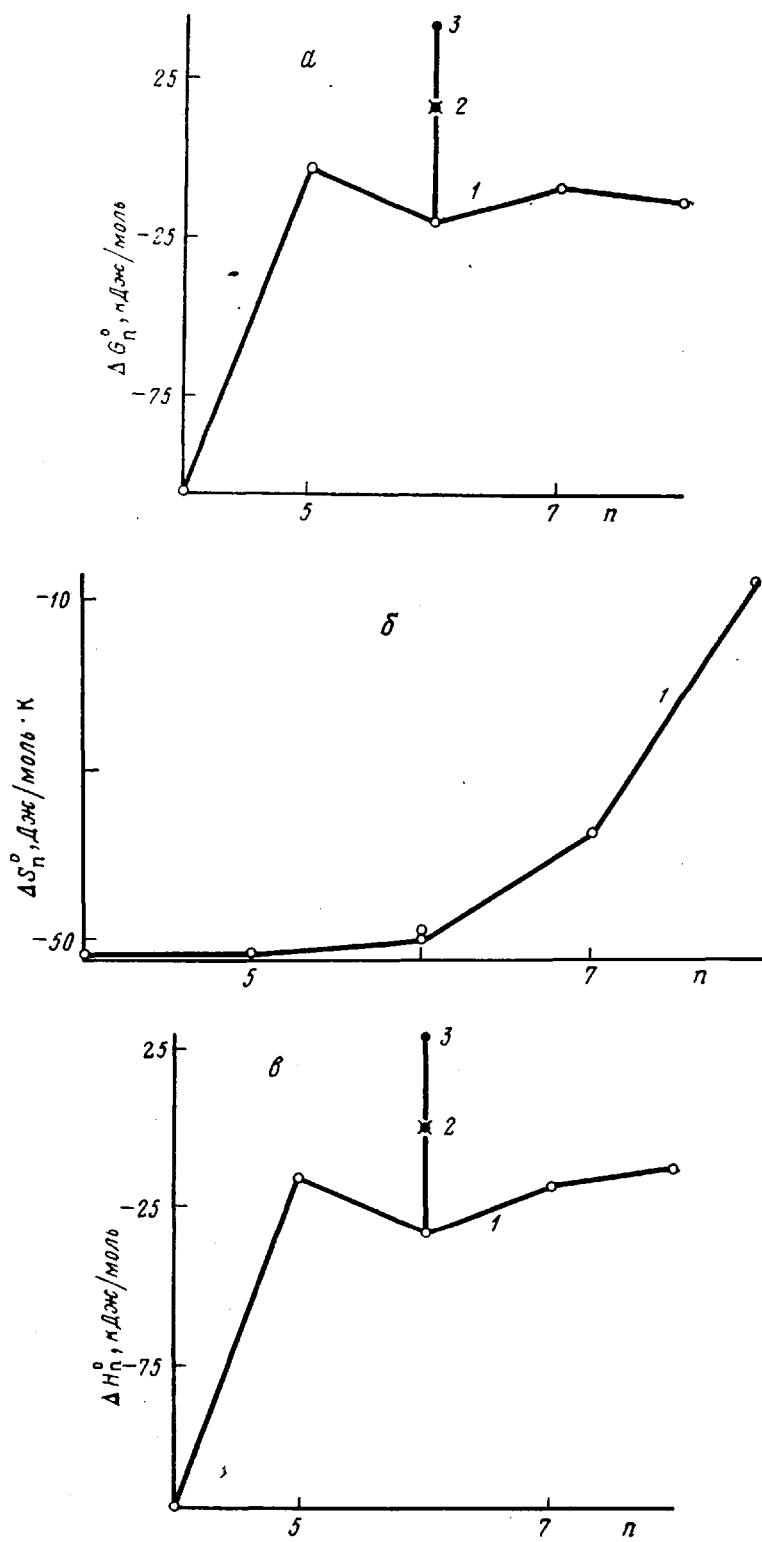
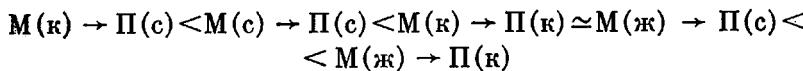


Рис. 2. Зависимость термодинамических параметров полимеризации циклоалканов (1), 4-метил- (2) и 2,4-диметилциклогексена (3) от числа атомов углерода n в цикле для процессов $M(ж)\rightarrow\Pi(ж)$ при 298,15 К и стандартном давлении функции Гиббса (а), энтропии (б) и энталпии полимеризации (в)

ΔG_n^0 процессов, различающихся физическими состояниями реагентов, по абсолютной величине ΔG_n^0 располагаются в следующий ряд:



Энталпии процессов для измеренной области температуры, рассчитанные по калориметрическим данным по формуле Кирхгоффа, слабо зависят от температуры, что связано с небольшим, как правило, различием теплоемкостей мономеров и соответствующих полимеров. Различие ΔH_n^0 составляет до 4 кДж·моль⁻¹ для пяти-восьмичленных циклов и 9 кДж·моль⁻¹ для восьмичленного цикла при изменении температуры от 0 до 350 К.

При изменении температуры от 0 до 350 К ΔS_n^0 принимает как положительные, так и отрицательные значения. Для одной и той же температуры энтропии каждого из процессов $\text{M(к)} \rightarrow \text{П(к)}$ и $\text{M(к)} \rightarrow \text{П(с)}$ изученных циклоалканов практически одинаковы, кроме того, в изученной области температуры приблизительно одинакова и температурная зависимость энтропии указанных процессов.

В заключение авторы благодарят Е. Н. Кропачеву, Ю. В. Коршака и их сотрудников за помощь в предоставлении ряда образцов мономеров и полимеров.

Список литературы

1. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Montroni G. // Makromolek. Chem. 1963. B. 69. S. 163.
2. Долгополов Б. А., Коршак Ю. В. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 65.
3. Бабицкий Б. Д., Кормер В. А. // Синтетический каучук/Под ред. И. В. Гармонова. Л., 1983. С. 560.
4. Лебедев Б. В., Смирнова Н. Н. М., 1983. 12 с.-Деп. в ОНИИТЭХИМ 10.10.83, № 1173-хп-Д83.
5. Лебедев Б. В. Дис. д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1978. 280 с.
6. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 416.
7. Смирнова Н. Н., Кулагина Т. Г., Лебедев Б. В. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. Куйбышев, 1987. С. 91.
8. Лебедев Б. В., Смирнова Н. Н., Кипарисова Е. Г., Кропачева Е. Н., Мягкова Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1165.
9. Смирнова Н. Н., Лебедев Б. В. // Тез. V Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. Куйбышев, 1987. С. 70.
10. Лебедев Б. В., Лебедев Н. К., Литягов В. Я., Мухина Н. Н. // Термодинамика органических соединений. Вып. 7. Горький, 1978. С. 23.
11. Сталь Д., Веструм Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М., 1971.
12. Чередниченко В. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 1086.
13. Dainton P. S., Evans D. M., Hoare F. E. // Polymer. 1962. V. 3. P. 297.
14. Huffman H. M., Eaton M., Oliver G. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 2911.
15. Dainton F. S., Jvin K. J. // Quart Rev. 1958. V. 12. P. 61.

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

Поступила в редакцию
22.12.89

N. N. Smirnova, B. V. Lebedev

THERMODYNAMICS OF RING-OPENING POLYMERIZATION OF CYCLOALKENES

Summary

The main regularities of thermodynamics of ring-opening polymerization of cycloalkenes in bulk have been studied for methathesis reaction. Enthalpies of polymerization, heat capacity, temperatures and enthalpies of physical transitions and enthalpies of combustion and formation of C_nH_{2n-2} cycloalkenes ($n=4-8$) and of corresponding polyalkenomers have been measured by precise calorimetry in the (320-350) K range.