

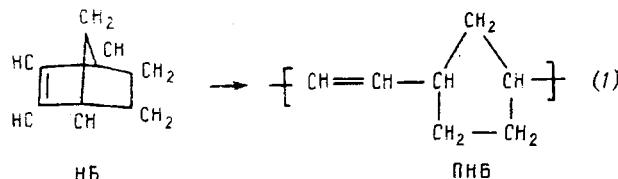
УДК 541.64: 536.7:542.952

© 1992 г. Н. Н. Смирнова, Б. В. Лебедев, Е. Г. Кипарисова,  
К. Л. Маковецкий, Л. И. Горбачева

**ТЕРМОДИНАМИКА НОРБОРНЕНА, ПРОЦЕССА  
ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ  
ПОЛИНОРБОРНЕНА В ОБЛАСТИ 0—330 К**

Методами точной адиабатической и изотермической калориметрии изучены термодинамические свойства норборнена и полинорборнена: изобарная теплоемкость мономера и полимера в области 10—(330—400) К, параметры физических превращений мономера и полимера, энергия сгорания полимера. По полученным экспериментальным данным вычислены термодинамические функции:  $H^0(T) - H^0(0)$ ,  $S^0(T)$ ,  $G^0(T) - H^0(0)$  для области 0—(330—400) К, энタルпии сгорания и термохимические параметры образования  $\Delta H_f^0$ ,  $\Delta S_f^0$ ,  $\Delta G_f^0$  полинорборнена. Эти результаты использованы для расчета энталпии, энтропии и функции Гиббса полимеризации норборнена в массе в области 0—330 К и оценки верхней предельной температуры полимеризации.

Интерес к термодинамике норборнена (НБ), процессу его полимеризации и образующемуся полинорборнену (ПНБ) связан с уникальными свойствами этого полимера, выпускавшегося за рубежом под названием Norsorex [1, 2]. Результаты данной работы представляют собой термодинамические основы технологии промышленного получения ПНБ полимеризацией НБ в массе под влиянием катализаторов метатезиса, обусловливающих процесс



Термодинамические параметры этого процесса по данным калориметрических исследований представлены в табл. 1.

Функция Гиббса полимеризации рассчитана по энталпии и энтропии процесса (1) по уравнению

$$\Delta G_n^0 = \Delta H_n^0 - T \Delta S_n^0 \quad (2)$$

Из табл. 1 видно, что она во всей исследованной области температуры и различных физических состояний реагентов отрицательна. Это означает, что процесс превращения НБ в ПНБ термодинамически разрешен, а с учетом численных значений  $\Delta G_n^0$  равновесие практически полностью сдвинуто в сторону образования полимера. Так, при 298,15 К и 101,325 кПа равновесная концентрация мономера  $[M]_p$  составляет всего  $1,7 \cdot 10^{-9}$  моля на 1 моль исходного НБ. С повышением температуры абсолютные значения  $\Delta G_n^0$  убывают, что обусловлено в первую очередь быст-

Таблица 1

**Энталпия  $\Delta H_{\text{пп}}^0$ , энтропия  $\Delta S_{\text{пп}}^0$  и функція Гіббса  $\Delta G_{\text{пп}}^0$   
полимеризації НБ в масі (процес (1)) при 101,325 кПа**

T, K	Физичеcкое состоя- ние мономера и полимера *	$-\Delta H_{\text{пп}}^0$ , кДж/моль	$-\Delta S_{\text{пп}}^0$ , Дж/моль·К	$-\Delta G_{\text{пп}}^0$ , кДж/моль
0	кII; с	55,6	-7	55,6
50	кII; с	55,8	0	55,8
100	кII; с	56,2	5	55,7
150	кI; с	61,3	44	54,4
200	кI; с	62,3	50	52,0
250	кI; с	62,6	51	49,9
298,5	кI; в. э	62,2	50	47,3
333	ж; в. э	64,9	58	45,8

\* кI и кII — кристаллический норборнен в формах I и II; с — стеклообразный, ж — жидкій; в. э — высокоэластический.

рым ростом численных значений энтропийного фактора  $T\Delta S_{\text{пп}}^0$  — положительного в уравнении (2) при отрицательных значениях  $\Delta H_{\text{пп}}^0$ .

Энталпия процесса вычислена по энталпиям образования ПНБ и НБ при 298,15 К и 101,325 кПа. При других температурах по формуле Кирхгоффа

$$\Delta H_{\text{пп}}^0(T) = \Delta H_{\text{пп}}^0(298,15 \text{ K}) + \int_{298,15}^T \{C_p^0(\text{ПНБ}) - C_p^0(\text{НБ})\} dT, \quad (3)$$

где  $C_p^0(\text{ПНБ})$  и  $C_p^0(\text{НБ})$  — теплоемкости полимера и мономера соответственно при температуре  $T$ . Энталпия образования НБ взята из работы [3], энталпия образования ПНБ рассчитана по его энталпии сгорания по данным наших калориметрических измерений.

Методика сжигания ПНБ аналогична описанной в работе [4]. Использовали калориметр с изотермической оболочкой и статической бомбой, прокалибранный по эталонной бензойной кислоте марки К-2. Проверку надежности работы калориметра проводили путем определения энергии сгорания  $\Delta U_b^0$  эталонной янтарной кислоты; полученные нами значения  $\Delta U_b^0$  не отличались от паспортного более чем на 0,01%. В опытах по сжиганию образца ПНБ сгорание было полным — окись углерода не обнаружена в продуктах сгорания ни в одном из опытов (чувствительность методики определения СО составляла 5 мкг).

Полимер в высокоэластическом состоянии сжигали в смеси с бензойной кислотой, причем соотношение массы полимера и бензойной кислоты в опытах составляло 1 : 2. Проведено семь опытов, масса ПНБ в опытах 0,4020—0,4090 г; количество выделявшейся энергии 29 660—30 300 Дж. Отношение масс  $\text{CO}_2$ , найденной в продуктах сгорания и вычисленной, исходя из формулы повторяющегося звена, было в пределах 99,5—100% (анализ продуктов сгорания проводили после каждого опыта). Среднее значение энергии сгорания при 298,15 К и стандартном давлении для ПНБ в высокоэластическом состоянии  $\Delta U_b^0 = -4186,9 \pm 0,7$  кДж/моль. При вычислении  $\Delta U_b^0$  для каждого опыта вносили обычные термохимические поправки [4]. По полученному значению  $\Delta U_b^0$  вычисляли энталпию сгорания полимера в том же состоянии и при тех же физических условиях  $\Delta H_c^0 = -4175,1 \pm 0,7$  кДж/моль. Значение  $\Delta H_c^0$  использовали для вычисления термохимических параметров образования ПНБ, представленных ниже.

$$\begin{array}{cccc} -\Delta H_c^0, \text{ кДж/моль} & -\Delta H_{\text{пп}}^0, \text{ кДж/моль} & -\Delta S_{\text{пп}}^0, \text{ Дж/моль·К} & -\Delta G_{\text{пп}}^0, \text{ кДж/моль} \\ 4175,1 \pm 0,7 & 8,65 \pm 0,7 & 545,4 \pm 0,5 & 154,0 \pm 0,9 \end{array}$$

При вычислении значений этих величин использовали полученные нами данные и данные о стандартных энталпиях образования и абсолютных значений энтропий жидкой воды и газообразной  $\text{CO}_2$ , приведенные в работе [5].

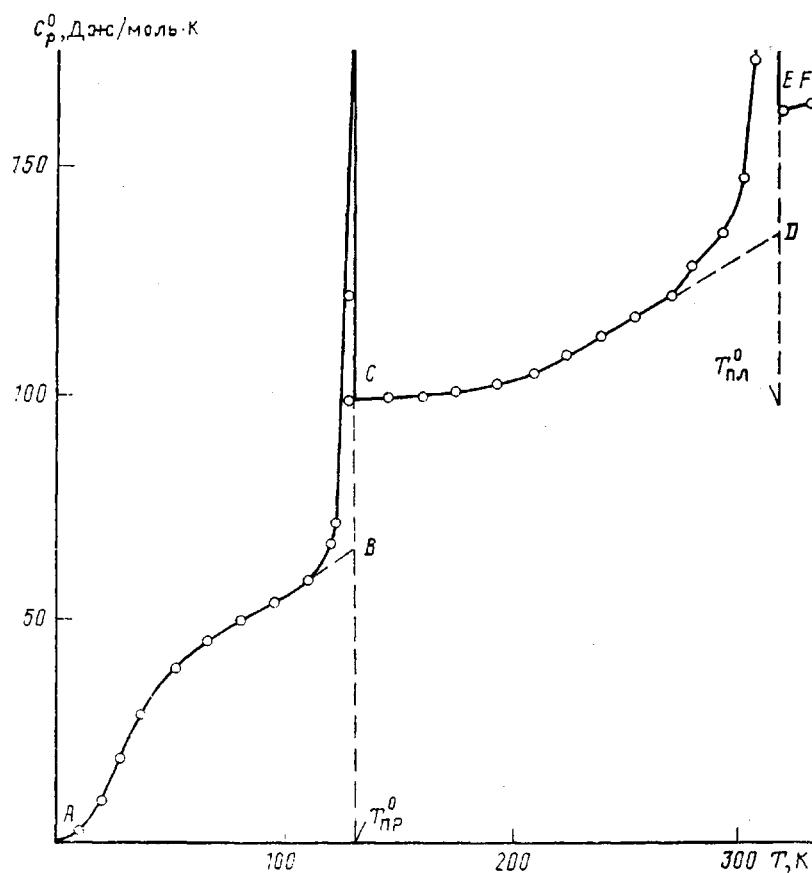
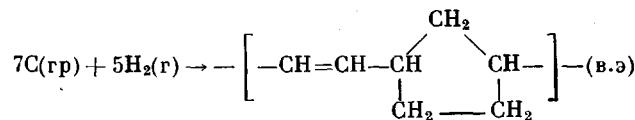


Рис. 1. Теплоемкость НБ: AB – кристаллы кII, CD – кристаллы кI, EF – жидкость

Полученные термодинамические данные соответствуют следующему процессу при 298,15 К и 101,325 кПа:



С ростом температуры энталпия полимеризации убывает, что обусловливается соответствующими различиями теплоемкостей реагентов и энталпиями физических превращений у мономера и полимера, происходящих в них при изменении температуры. Указанные факторы в совокупности обусловливают изменение  $\Delta H_n^0$  при изменении температуры от 0 до 330 К в пределах 10 кДж/моль.

Энтропию полимеризации вычисляли по абсолютным значениям энтропий НБ и ПНБ, рассчитанных по третьему началу термодинамики – по калориметрическим данным и температурной зависимости теплоемкости и физических превращений мономера и полимера. С ростом температуры от 0 до 330 К  $\Delta S_n^0$  изменяется соответственно от 7 до –58 Дж/моль·К. Причины убыли энтропии при полимеризации НБ обычные, они подробно рассмотрены в работе [6].

Теплоемкость, температуры и энталпии физических превращений НБ и ПНБ изучены нами в области 10–400 К. Для этого использовали адиабатно

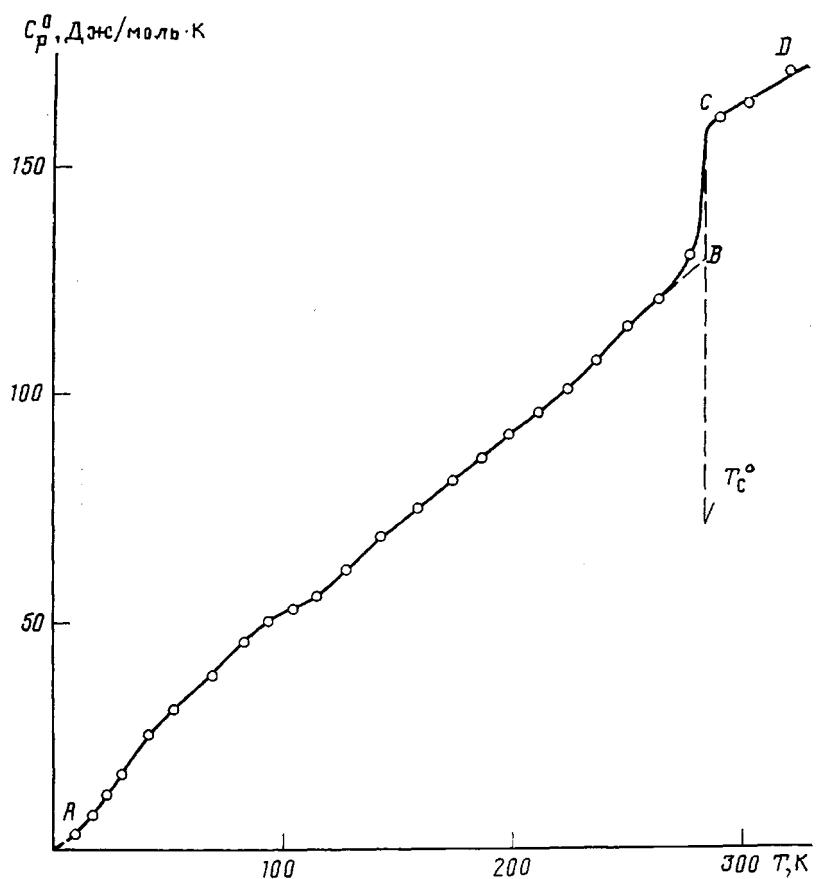


Рис. 2. Темплюемость ПНБ:  $AB$  – стеклообразного,  $CD$  – высокоэластичного

батический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика измерений описаны в работе [7]. Калориметр и методики измерений позволяют получить  $C_p^0$  для веществ в твердом и жидкок состояниях с точностью 0,2% для области 50–330 К; 0,5% в интервале 30–50 К и ~1% вблизи 10 К.

Теплоемкость ПНБ измеряли также в области 160–400 К в автоматизированном термодинамическом комплексе для исследования термодинамических свойств веществ (динамический сканирующий калориметр, работающий по принципу тройного теплового моста [8]). Калориметр позволяет исследовать термодинамические свойства веществ в области 160–700 К. Использовали скорость сканирования  $1,7 \cdot 10^{-2}$  К/с. Точность измерений  $C_p^0$  на этом калориметре от 1 до 4%, но, поскольку в области 160–330 К  $C_p^0$  ПНБ изучали и в адиабатическом калориметре с точностью 0,2%, а условия измерения на динамическом калориметре подбирали так, чтобы результаты измерений  $C_p^0$  на нем совпадали с результатами, полученными на адиабатическом вакуумном калориметре, полагаем, что в области 330–400 К полученные значения  $C_p^0$  имеют точность по крайней мере в пределах 0,5%.

На рис. 1 приведены экспериментальные точки и усредняющие кривые  $C_p^0=f(T)$  НБ. Резкое увеличение теплоемкости и разрыв графика  $C_p^0=f(T)$  в интервале 110–130 К связаны с переходом к II→I, в интер-

Таблица 2

Термодинамические функции норборнена  
( $M_{C_9H_{10}}=94,157$  г/моль)

$T, K$	$C_p^0, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	$H^0(T) - H^0(0), \text{кДж/моль}$	$S^0(T), \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	$-[G^0(T) - H^0(0)], \text{кДж/моль}$
Кристаллы кII				
5	0,280	0,000002	0,028	0,00002
20	13,18	0,0773	5,220	0,0271
50	38,51	0,9074	28,74	0,5298
100	56,22	3,282	60,98	2,815
130,3	66,9	5,147	77,20	4,913
Кристаллы кI				
130,3	97,90	9,515	110,7	4,913
200	102,5	16,41	153,1	14,20
298,15	132,2	27,82	199,1	31,53
319,45	139,4	30,71	208,4	35,87
Жидкость				
319,45	160,2	34,20	219,4	35,87
330	165,2	35,92	224,6	38,28

Таблица 3

Термодинамические функции НБ в расчете на 1 моль повторяющегося звена  
( $M_{C_9H_{10}}=94,154$  г/моль)

$T, K$	$C_p^0, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	$H^0(T) - H^0(0), \text{кДж/моль}$	$S^0(T), \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	$-[G^0(T) - H^0(0)], \text{кДж/моль}$
Стеклообразное состояние				
5	0,377	0,0005	7,116	0,0351
20	9,365	0,067	11,85	0,1697
50	28,80	0,666	28,75	0,7715
100	50,55	2,696	56,03	2,907
200	90,39	9,473	101,7	10,80
282	129,8	18,72	140,5	20,89
Высокоэластическое состояние				
282	156,8	18,72	140,5	20,89
298,15	161,9	21,29	149,3	23,23
330	172,1	26,62	166,3	28,26
400	182,4	38,95	200,1	41,07

вале 270–320 К – с плавлением кристаллов кI. Термодинамические параметры этих переходов, полученные по методике [9], представлены ниже.

Переход	$T_{\text{пп}}, K$	$\Delta H_{\text{пп}}^0, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_{\text{пп}}^0, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	$\Delta C_p^0, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$
кII → кI	$130,3 \pm 0,2$	$4,37 \pm 0,04$	$33,5 \pm 0,4$	$31,0 \pm 0,5$
кI → ж	$319,45 \pm 0,05$	$3,48 \pm 0,06$	$10,9 \pm 0,2$	$22,0 \pm 0,5$

По полученным данным вычисляли первую и вторую криоскопические константы НБ, равные соответственно  $A=0,0041$  и  $B=-0,00003 \text{ K}^{-1}$ .

По понижению температуры плавления  $\Delta T_{\text{пп}}^0=1,95$  К определяли суммарное содержание примесей  $X_2$  в исследуемом образце НБ. Для вычисления  $X_2=0,84 \pm 0,01$  мол. % по значениям  $A$ ,  $B$ ,  $\Delta T_{\text{пп}}^0$ ,  $T_{\text{пп}}^0$  использово-

вали уравнение Россини [10], где  $\Delta T_{\text{пп}}^0 = T_0^0 - T_1^0$ ;  $T_0^0$  и  $T_1^0$  – тройные точки абсолютно чистого и изученного образца ПНБ. Они определены экспериментально по зависимости термодинамически равновесной температуры  $T_F^0$  от доли расплава  $F$ , так же как, например, для вещества, изученного в работе [11].

На рис. 2 представлена температурная зависимость  $C_p^0 = f(T)$  ПНБ. В интервале 270–290 К происходит расстекловывание ПНБ, температура стеклования ПНБ  $T_c^0 = 282 \pm 1$  К, увеличение теплоемкости ПНБ в процессе расстекловывания его при  $T_c^0 \Delta C_p^0 (T_c^0) = 27 \pm 1$  Дж/моль·К. Оценена конфигурационная энтропия ПНБ  $S_k^0 \approx 7$  Дж/моль·К по калориметрическим данным по методике, опубликованной в работе [12], вычисления выполнены по формуле

$$S_k^0 = \Delta C_p^0 (T_c^0) \ln 1,29 \quad (4)$$

По данным о  $C_p^0 = f(T)$ ,  $T_{\text{пп}}$ ,  $T_c^0$ ,  $\Delta H_{\text{пп}}^0$ ,  $\Delta H_{\text{пп}}^0$ ,  $\Delta S_{\text{пп}}^0$ ,  $\Delta S_{\text{пп}}^0$ ,  $T_c^0$  нами вычислены функции  $H^0(T) - H^0(0)$ ,  $S^0(T)$  и  $G^0(T) - H^0(0)$  (табл. 2 и 3). Методика расчета функций описана в работе [6]. При расчете абсолютной энтропии полимера  $S^0(T)$  его энтропию при  $T=0$  К – нулевую энтропию  $S^0(0)$  – принимали равной конфигурационной энтропии стекла. В работе [13] показано, что обычно  $S_k^0$  близка или даже практически равна  $S^0(0)$ .

Поскольку  $\Delta H_{\text{пп}}^0$  и  $\Delta S_{\text{пп}}^0$  процесса (1) отрицательны, то он имеет верхнюю предельную температуру. Оценка по методу Дейтона и Айвина [6] приводит к значению  $T_b^0 \approx 1000$  К, что, конечно, намного выше температуры начала термической деструкции ПНБ.

Для исследования использовали образец НБ фирмы «Fluka». Суммарное содержание примесей в мономере по нашим калориметрическим данным  $0,84 \pm 0,01$  мол. %. Примеси не идентифицировали. ПНБ синтезировали из этого мономера в ИНХС АН СССР по методике [14]. Найдено, %: С 88,76; Н 11,20. Вычислено, %: С 89,30, Н 10,70. Характеристическая вязкость (измеренная в толуоле)  $[\eta] = 0,4$  дL/г. Содержание двойных связей С=С в ПНБ близко к 100%, причем 55% связей С=С находятся в цис- и 45% в транс-положении; определение микроструктуры полимера проводили методом ИК-спектроскопии по методике [15]. Содержание цис-звеньев определяли по полосе поглощения  $1410 \text{ см}^{-1}$ , а транс-звеньев – по полосе  $970 \text{ см}^{-1}$ .

Авторы выражают благодарность А. А. Черемухиной, принимавшей участие в измерении энтальпии сгорания полинорборнена, а также В. Г. Васильеву – за помощь в измерении теплоемкости.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivin K. J. Olefin Metathesis. L., 1983. P. 249.
2. Ohm R. F., Vial T. M. // J. Elastomers Plastics. 1978. V. 10. № 2. P. 150.
3. Stule W. V. // J. Chem. Thermodyn. 1978. V. 10. № 10. P. 919.
4. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. // Термохимия. Т. 2. М., 1966. С. 63.
5. Термические константы веществ/Под ред. Глушко В. П. М., 1965–1972. Вып. 1–6.
6. Лебедев Б. В. // Термодинамика полимеров. Горький, 1989. С. 34.
7. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. // Термодинамика органических соединений. Горький, 1976. Вып. 5. С. 89.
8. Гусев Б. А., Вечер А. А., Канторович И. И., Дамидович С. В. // Термодинамика органических соединений. Горький, 1988. Вып. 5. С. 8.
9. Александров Ю. И. // Точная криометрия органических веществ. Л., 1975. С. 160.
10. Glasgow A. R., Streiff A. J., Rossini F. D. // J. Res. Nat. Bur. Standards. 1945. V. 35. № 5. P. 355.
11. Lebedev B. V., Kulagina T. G. // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 22. № 1. P. 21.
12. Bestul A. B., Chang S. S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 12. P. 3731.
13. Adam G., Gibbs J. N. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
14. Маковецкий К. Л., Редькина Л. И., Орешкин И. А. // Изв. АН СССР. 1981. № 8. С. 1928.

15. *Tosi E., Ciampelli F., Dall'Asta G.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1973. V. 11. № 5. P. 529.

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

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР, Москва

Поступила в редакцию  
03.04.91

N. N. Smirnova, B. V. Lebedev, Ye. G. Kiparisova,  
K. L. Makovetskii, L. I. Gorbacheva

**THERMODYNAMICS OF NORBORNENE, ITS POLYMERIZATION  
PROCESS AND FORMED POLYNORBORNENE  
IN THE 0-330 K REGION**

**S u m m a r y**

Thermodynamic properties of norbornene and polynorbornene – isobaric heat capacity of the monomer and polymer in the 10-(330-400) K range, parameters of their physical transformations, combustion energy – have been studied by precise adiabatic and isothermal calorimetry methods. From obtained data the following thermodynamic functions have been calculated:  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  for the 0-(330-400) K range, combustion enthalpies and thermochemical parameters  $\Delta H_f^\circ$ ,  $\Delta S_f^\circ$ ,  $\Delta G_f^\circ$  of poly-norbornene formation. These results were used to calculate enthalpies, entropies and Gibbs functions of polymerization of norbornene in bulk in the 0-330 K range and to evaluate ceiling temperature of polymerization.