

УДК 541.64:536.7:547.313.5

**ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИПЕНТЕНА-1,
ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПЕНТЕНА-1
И МОНОМЕР-ИЗОМЕРИЗАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
цис- И *транс*-ПЕНТЕНА-2 В ПОЛИПЕНТЕН-1
В ОБЛАСТИ 0 - 500 К**

© 1993 г. Б. В. Лебедев, Н. Н. Смирнова, Е. Г. Кипарисова,
Д. Г. Фаминский, В. Г. Васильев, В. Ф. Василенко

*Научно-исследовательский институт химии при Нижегородском государственном
университете им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23*

Поступила в редакцию 01.03.93 г.

Калориметрическими методами изучены термодинамические свойства полипентена-1: теплоемкость C_p^0 в области 9 - 500 К, термодинамические параметры плавления, параметры стеклования и стеклообразного состояния, энергия сгорания полимера. По полученным и литературным данным вычислены термодинамические функции $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$, $G^0(T) - H^0(0)$ полимера в кристаллическом, стеклообразном, высокоэластическом и жидкоком состояниях для области 0 - 500 К; энталпии сгорания ΔH_c^0 и термохимические параметры образования: ΔH_f^0 , ΔS_f^0 , ΔG_f^0 при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа. Рассчитаны энталпии, энтропии и функции Гиббса полимеризации пентена-1 и мономер-изомеризационной полимеризации *цис*- и *транс*-пентена-2 в массе в полипентене-1 при 0 - 500 К. Оценены верхние предельные температуры полимеризации пентена-1, *цис*- и *транс*-пентена-2.

ВВЕДЕНИЕ

Полипентен-1 – промышленный полимер, получаемый полимеризацией пентена-1 [1, 2]. Однако в последнее время изучаются возможности его получения мономер-изомеризационной полимеризацией *цис*- и *транс*-пентена-2 [2], но пока выход полипентена-1 достигнут невысокий. Термодинамические свойства полимера изучены недостаточно: температурная зависимость теплоемкости C_p^0 аморфного полипентена-1 изучена лишь в области 220 - 470 К [3], опубликованные значения энталпий плавления колеблются от 3.98 до 6.28 кДж/моль [4], какие-либо данные о термодинамических параметрах процессов получения полипентена-1 не опубликованы. Термодинамические свойства полимера и термодинамические параметры процесса полимеризации необходимы для оптимизации технологии синтеза и переработки полимера, а также для поиска подходящих условий получения полипентена-1 из *цис*- и *транс*-пентена-2. Именно в этой связи предпринято калориметрическое изучение полипентена-1 и расчет термодинамических параметров процессов получения полимера из пентена-1, а также из *цис*- и *транс*-пентена-2 в широкой области температур и стандартном давлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец полипентена-1 был приготовлен в НПО “Пластполимер” (Санкт-Петербург) полимеризацией пентена-1. Чистота исходного мономера по данным ГЖХ (хроматограф “Цвет 500”) 99.9%. Полимеризацию проводили в растворе *n*-гептана под аргоном особой чистоты при давлении 106.650 кПа и $T = 303$ К. В качестве катализатора использовали смесь $TiCl_3$ и $(C_2H_5)_2AlCl$ при концентрациях 2.4 и 10.6 моль/л соответственно. Полимер высаждали из реакционной смеси небольшими добавками специально очищенного изопропилового спирта при интенсивном перемешивании. Осадок полимера отфильтровывали и несколько раз промывали на фильтре осадителем. Затем полимер высушивали в вакууме до постоянной массы. Элементный анализ образца соответствовал составу повторяющегося звена. Характеристическую вязкость полимера $[\eta] = 11.1$ дL/g определяли по вязкости растворов полипентена-1 в декалине при 410 К. Изотактичность образца не определялась, но ее обычное значение для полипентена-1 составляет 80 - 95%.

По нашим калориметрическим данным образец частично кристалличен, степень кристалличности $\alpha \approx 60\%$.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости полипентена-1 (в расчете на 1 моль повторяющееся звена полимера в Дж/(моль К); $p = 101.325$ кПа)

T, K	C_p^0	T, K	C_p^0	T, K	C_p^0
Частично кристаллическое состояние ($\alpha = 60\%$, аморфная часть полимера в стеклообразном состоянии)					
	Серия 4		Серия 9		Серия 3
10.14	1.820	44.51	22.57	135.16	63.04
11.68	2.249	47.12	24.04	138.99	64.62
	Серия 5		52.95	26.79	Серия 10
12.02	2.531	56.01	28.73	141.35	65.13
12.93	2.838	59.24	30.15	144.72	66.12
14.11	3.483	62.74	32.16	148.12	67.33
	Серия 6		66.47	33.91	151.26
16.92	4.755	70.20	35.82	154.14	69.36
17.99	5.553	73.98	37.63	157.02	70.57
19.09	6.396	77.47	39.46		Серия 11
20.22	7.130	81.12	41.28	163.80	72.78
21.36	7.867		Серия 17	171.16	75.91
	Серия 7		80.08	40.44	178.76
22.46	8.959	82.71	41.75		Серия 12
25.43	11.31	86.11	43.56	182.99	80.20
27.18	12.60	89.97	44.29	186.97	81.92
29.10	13.70	92.63	46.04	190.40	82.58
31.38	15.07		Серия 1		Серия 13
34.00	16.68	91.28	45.52	194.98	84.19
	Серия 8		97.43	48.03	198.61
36.47	18.16	102.78	50.39	202.58	86.82
38.96	19.50	107.16	52.19	210.66	89.78
41.69	21.00		Серия 2	214.26	91.37
			114.47	55.15	217.85
			118.04	56.61	221.56
			121.52	57.67	225.10
			124.90	58.99	228.67
			128.25	60.32	232.10
			131.52	61.52	235.46
Частично кристаллическое состояние ($\alpha = 60\%$, аморфная часть полимера в высокоэластическом состоянии)					
	Серия 12		Серия 15		Серия 16
238.93	106.4	284.01	130.0	302.33	138.8
242.47	109.3	287.15	131.7	306.32	141.5
246.10	112.0	290.14	132.9	310.34	144.0
249.87	114.1	293.13	135.3	314.20	147.4
253.67	115.3	296.07	136.5	318.38	148.5
	Серия 14		299.19	139.5	322.39
254.34	116.3			326.48	151.5
257.93	118.2				
261.48	119.9				
265.02	121.6				
268.52	123.7				
275.67	127.0				

Примечание. Номера серий отражают последовательность измерений.

Аппаратура и методика

Для изучения теплоемкости, температур и энталпий физических превращений полимера в области 9 - 330 К использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика измерений, а также результаты калибровок и поверок опубликованы в работе [5]. Здесь отметим лишь, что используемые методики измерений позволяют получать данные о теплоемкости веществ в твердом и жидким состояниях в пределах 1% при 7 - 20 К, 0.5% в интервале 30 - 50 К и 0.2% в области 50 - 330 К; измерять температуру физических превращений с точностью до 0.01 К в соответствии с международной температурной шкалой 1968 года.

Теплоемкость полимера в области 300 - 500 К измеряли в динамическом полностью автоматизированном калориметре, работающем по принципу тройного теплового моста [6]. Конструкция прибора и методика измерений теплоемкости, температур и энталпий физических превращений описаны в работе [7]. Погрешность измерений теплоемкости на нем около 1%.

Энергию сгорания полипентена-1 определяли в изотермическом калориметре с бомбой марки В-08, усовершенствованном в НИИ химии при Нижегородском государственном университете. Конструкция калориметра, методика работы, результаты его калибровок и поверок опубликованы в работе [8]. При проверке калориметра по сжиганию эталонной янтарной кислоты, приготовленной в НИИМетрологии им. Д.И. Менделеева (Санкт-Петербург), получено значение энергии сгорания ее, совпадающее с паспортным с точностью 0.017%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

Теплоемкость полипентена-1 измеряли в области 9 - 330 К в адиабатическом вакуумном калориметре, а в области 250 - 500 К - в дифференциальном динамическом калориметре. Масса образца, помещенного в калориметр, 1.8709×10^{-3} кг. В 17 сериях измерений, проведенных в различных температурных интервалах, получено 94 экспериментальных значения C_p^0 (табл. 1). В области 250 - 500 К C_p^0 полимера измеряли при непрерывном нагревании калориметра с веществом; скорость нагревания 1.6×10^{-2} град/с. Экспериментальные значения C_p^0 усредняли на ЭВМ и графически. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек C_p^0 от соответствующих усредняющих кривых $C_p^0 = f(T)$ не превышало $\pm 0.85\%$ в интервале 10 - 30 К; $\pm 0.09\%$ при 30 - 150 К и $\pm 0.05\%$ - в интервале 150 - 330 К.

На рис. 1 приведены экспериментальные точки и усредняющие кривые $C_p^0 = f(T)$ для различных физических состояний полипентена-1. Видно, что теплоемкость полимера плавно увеличивается с повышением температуры. Сравнительно резкий рост ее в области 220 - 260 К связан с расстеклованием аморфной части образца, а резкое возрастание C_p^0 и разрыв кривой $C_p^0 = f(T)$ в области 330 - 390 К - с плавлением кристаллической части полимера. Значения теплоемкости полипентена-1, полученные в адиабатическом вакуумном калориметре и дифференциальном сканирующем калориметре в интервале 280 - 330 К, совпадают в пределах (~1%) погрешности измерений теплоемкости с помощью динамического калориметра. Следует отметить, что значения C_p^0 , полученные нами, совпадают с результатами, опубликованными в работе [3], в пределах 1% в интервалах 200 - 238 К и 420 - 500 К. Мы и авторы работы [3] определили нормальные значения C_p^0 полимера в интервале 338 - 420 К методом экстраполяций, так как непосредственное измерение нормальных значений C_p^0 в этом интервале невозможно из-за плавления кристаллической части полимера.

Термодинамика плавления

Термодинамические параметры плавления полипентена-1 при $p = 101.325$ кПа следующие: $\Delta T_{\text{пл}}^0 = 300 - 390$ К, $T_{\text{пл}}^0 = 388 \pm 1$ К, $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 5.58$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{пл}}^0 = 14.4$ Дж/(моль К), $\Delta C_p^0(T_{\text{пл}}^0) = 16.1$ Дж/(моль К).

$\Delta T_{\text{пл}}^0$ - температурный интервал плавления определен по температурам начала и конца аномального отклонения экспериментальных значений C_p^0 от нормального хода зависимости $C_p^0 = f(T)$ до и после плавления (точки D и F на рис. 1). Температура плавления $T_{\text{пл}}^0$ найдена из измерений ряда температур плавления T_F^0 полимера в зависимости от доли расплава F .

F	0.160	0.136	0.221	0.263	0.316	0.478	0.649
$T, \text{К}$	330	340	345	352	355	368	373

Зависимость T_F^0 от F^{-1} линейна и описывается уравнением

$$T_F^0 = T_0^0 - F^{-1} (T_0^0 - T_1^0), \quad (1)$$

где $T_1^0 = 378.5$ К - температура плавления изученного образца полимера при $F = 1$, а $T_0^0 = 388$ К - температура плавления гипотетического совершенного кристалла полипентена-1 при $F = 0$. Температура T_0^0 принята равной $T_{\text{пл}}^0$ полипен-

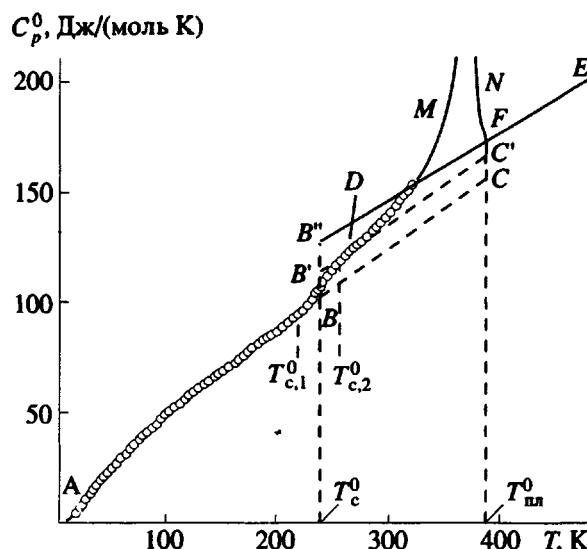


Рис. 1. Теплоемкость полипентена-1 в зависимости от температуры: ABC - кристаллический, AB - стеклообразный, $B''F$ - высокоэластичный, FE - жидкый, ABD - частично кристаллический ($\alpha = 60\%$), аморфная часть полимера в стеклообразном состоянии; BDC - частично кристаллический ($\alpha = 60\%$), аморфная часть полимера в высокоэластичном состоянии; $DMNF$ - кажущаяся теплоемкость в интервале плавления; BB' - увеличение теплоемкости при расстекловании аморфной части полимера 60%-ной кристаллическости, а BB'' - увеличение ее при расстекловании полностью аморфного полимера; CC' - увеличение теплоемкости при плавлении полимера 60%-ной кристаллическости, а CF - увеличение ее при плавлении полностью кристаллического полимера; T_c^0 - температура стеклования, $T_{\text{пл}}^0$ - температура плавления.

тена-1. Энталпию плавления рассчитали графически как разность интегралов экспериментальной и нормальной температурных зависимостей теплоемкости в интервале плавления (интеграл по кривой $DMNF$ за вычетом интеграла по кривой DC). Расчетное значение $\Delta H_{\text{пл}}^0(\alpha = 60\%) = 3.35$ кДж/моль. Пересчет на 100%-ную кристаллическость сделан по уравнению

$$\Delta H_{\text{пл}}^0(\alpha = 100\%) = \Delta H_{\text{пл}}^0(\alpha) / \alpha. \quad (2)$$

Энтропию плавления рассчитывали по энталпии и температуре плавления, используя формулу

$$\Delta S_{\text{пл}}^0(\alpha = 100\%) = \Delta H_{\text{пл}}^0(\alpha = 100\%) / T_{\text{пл}}^0. \quad (3)$$

Полученное нами значение $\Delta H_{\text{пл}}^0(\alpha = 100\%)$ удовлетворительно согласуется с $\Delta H_{\text{пл}}^0(\alpha = 100\%) = 6.28$ кДж/моль, полученным в работе [9]. $\Delta C_p^0(T_{\text{пл}}^0)$ - увеличение теплоемкости при плавлении полипентена-1 со 100%-ной степенью

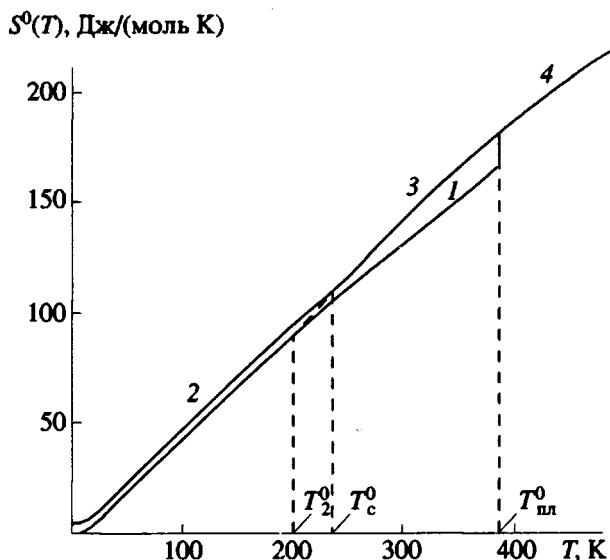


Рис. 2. Энтропийная диаграмма полипентена-1:
 1 – энтропия кристаллов, 2 – энтропия стекла,
 3 – энтропия высокоэластического состояния,
 4 – энтропия расплава жидкости; T_2^0 – темпера-
 тура Кауцмана, T_c^0 – температура стеклования,
 T_{ml}^0 – температура плавления.

криSTALLичности (криSTALLы формы I) получено графически (рис. 1, отрезок CF).

Полипентен-1 может существовать в двух криSTALLических модификациях [1, 10]: I – моноклинная, высокотемпературная модификация, $T_{ml}^0 = 403$ К; II – псевдоорторомбическая, низкотемпературная модификация, $T_{ml}^0 = 348$ К. Показано, что полипентен-1 непосредственно после полимеризации и осаждения из растворов образует модификацию I, образование же модификации II происходит очень редко. В условиях наших экспериментов нам не удалось получить модификацию II, и все полученные нами данные относятся к модификации I.

Оценка степени криSTALLичности полимера

Степень криSTALLичности α изученного образца полипентена-1 оценена по нашим калориметрическим данным по уравнению, опубликованному в работе [11]:

$$\alpha = [1 - \Delta C_p^0(\alpha) / \Delta C_p^0(\alpha = 0)] \times 100, \quad (4)$$

где $\Delta C_p^0(\alpha) = 21$ Дж/(моль К) и $\Delta C_p^0(\alpha = 0)$ – увеличение теплоемкости при расстекловывании полипентена-1 степени криSTALLичности α и аморфного полимера соответственно (рис. 1, отрезки BB' и BB''). Отрезок BB' получен при экстраполяции наших калориметрических данных о $C_p^0 =$

$= f(T)$. Значение $\Delta C_p^0(\alpha = 0)$ взято из работы [3]. Расчетное значение $\alpha = 60\%$.

Параметры стеклования и стеклообразного состояния

Параметры стеклования и стеклообразного состояния полипентена-1 при 101.325 кПа таковы: $\Delta T_c^0 = 220 - 260$ К, $T_c^0 = 238 \pm 1$ К, $S_c^0(0)$ и S_k^0 равные 3.8 и 3.5 Дж/(моль К), $H_c^0(0) - H_k^0(0) = 2.39$ кДж/моль, $\Delta C_p^0(T_c^0) = 21$ Дж/(моль К) [3].

Интервал стеклования $\Delta T_c^0 = T_{c2}^0 - T_{c1}^0$ найден графически. За начало и конец расстекловывания приняты температуры T_{c1}^0 и T_{c2}^0 соответственно, при которых меняется характер температурной зависимости теплоемкости, связанный с процессом расстекловывания (рис. 1). Температуру стеклования T_c^0 определили по излому кривой $S^0(T) = f(T)$ по методу [12]. Нулевая энтропия $S_c^0(0)$ стеклообразного полимера и разность нулевых энталпий стеклообразного и кристаллического полипентена-1 $H_c^0(0) - H_k^0(0)$ вычисляли по уравнениям

$$S_c^0(0) = \int_0^{T_{ml}^0} [C_p^0(k) - C_p^0(a)] d\ln T + \Delta S_{ml}^0, \quad (5)$$

$$H_c^0(0) - H_k^0 = \int_0^{T_{ml}^0} [C_p^0(k) - C_p^0(a)] dT + \Delta H_{ml}^0, \quad (6)$$

где $C_p^0(a)$ и $C_p^0(k)$ – температурные зависимости теплоемкости полимера в аморфном и кристаллическом состояниях, а ΔH_{ml}^0 и ΔS_{ml}^0 – энталпия и энтропия плавления (все величины приведены в расчете на 1 моль повторяющегося звена полимера). Конфигурационную энтропию S_k^0 вычисляли по методу [13], используя уравнение

$$S_k^0 = \Delta C_p^0(\alpha = 0) \int_{T_2^0}^{T_c^0} d\ln T, \quad (7)$$

где $T_2^0 = 201$ К – температура Кауцмана [13]. Она найдена из энтропийной диаграммы полипентена-1 (рис. 2). Нулевая и конфигурационная энтропии совпадают в пределах погрешностей измерений и расчетов (~ 1 Дж/(моль К)).

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций полипентена-1 (табл. 2) температурную зависимость теплоемкости полимера экстраполировали от 9 до 0 К по функции теплоемкости Дебая D

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T) \quad (8)$$

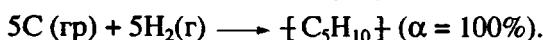
(специально подобранные параметры $n = 1$ и $\theta_D = 67.24$ К). С этими параметрами уравнение (8) описывает экспериментальные значения теплоемкости полимера в интервале 9 - 16 К с погрешностью около 1.5%. При расчете функций принимали, что при $T < 9$ К оно воспроизводит значения C_p^0 полимера с той же точностью.

Расчет энталпий $H^0(T) - H^0(0)$ и энтропий $S^0(T)$ выполнен численным интегрированием на ЭВМ зависимостей $C_p^0 = f(T)$ и $C_p^0 = f(\ln T)$ соответственно; изменение функции Гиббса — по значениям энталпии и энтропии для соответствующих температур. При этом были сделаны допущения, обоснование которых подробно описано в работах [14 - 16].

Кратко эти допущения состоят в следующем. Так как при $T < T_c^0$ теплоемкости полимеров в стеклообразном и частично кристаллическом состояниях совпадают в пределах погрешностей измерений, а при $T > 100$ К C_p^0 цепных полимеров изменяется линейно с ростом температуры [17], мы, полагая, что эти закономерности справедливы и для полипентена-1, экстраполировали температурную зависимость теплоемкости частично кристаллического полимера, представляющую собой прямую линию в интервале 110 - 210 К, к $T_{\text{пп}}^0$. При этом получили кривую ABC , описывающую теплоемкость полипентена-1 100%-ной кристалличности. Температурная зависимость теплоемкости полимера в стеклообразном состоянии описывается кривой AB , в высокоэластическом и жидким состояниях — кривыми $B''F$ и FE соответственно (данные работы [3]).

Энталпия сгорания и термохимические параметры образования

В табл. 3 представлены энталпии сгорания и термохимические параметры образования полипентена-1, соответствующие следующим процессам:



Энергия сгорания полипентена-1 ($\alpha = 60\%$) измерена в 6 опытах. Массы образцов в каждом опыте составляли 0.2782 - 0.3149 г. Эти количества полимера смешивали приблизительно с такими же количествами парафина и сжигали. Общее количество энергии, выделившейся в опытах по сжиганию, было 28033 - 30851 Дж. Отношение масс CO_2 , найденных в продуктах сгорания и вычисленных по уравнению сгорания, составляло 99.86 - 100.05%. При последующих расчетах полагали, что сгорание полимера было полным и соответствовало уравнению

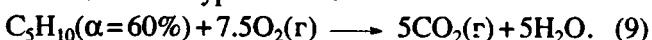


Таблица 2. Термодинамические функции полипентена-1 (в расчете на повторяющееся звено $M = 70.134$) при $p = 101.325$ кПа

$T, \text{К}$	$C_p^0, \text{Дж}/(\text{моль К})$	$H^0(T) - H^0(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^0(T), \text{Дж}/(\text{моль К})$	$-[G^0(T) - H^0(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
Кристаллическое состояние				
0	0	0	0	0
5	0.266	0.00033	0.08	0.00007
10	1.765	0.00488	0.649	0.0016
15	3.815	0.0185	1.722	0.0074
20	6.881	0.0447	3.209	0.0195
25	10.93	0.0891	5.171	0.0402
30	14.24	0.1524	7.473	0.0717
40	20.06	0.3244	12.38	0.1708
50	25.48	0.5524	17.44	0.3198
100	49.15	2.447	42.75	1.828
150	67.95	5.392	66.38	4.565
200	85.90	9.248	88.44	8.441
250	104.1	14.00	109.6	13.39
298.15	121.5	19.43	129.4	19.15
300	122.2	19.66	130.2	19.39
350	140.4	26.22	150.4	26.40
388	154.1	31.82	165.5	32.39
Жидкое состояние				
388	170.2	37.40	179.9	32.39
400	173.8	39.46	185.1	34.60
450	188.5	48.52	206.5	44.39
500	203.2	58.31	227.1	55.23
Стеклообразное состояние				
0	0	0	3.8	0
5	0.266	0.00033	3.9	0.0192
10	1.765	0.0049	4.5	0.0401
15	3.815	0.0185	5.5	0.064
20	6.881	0.0447	7.0	0.095
25	10.93	0.0891	9.0	0.1359
30	14.24	0.1524	11.3	0.1866
40	20.06	0.3244	16.2	0.3236
50	25.48	0.5524	21.2	0.5076
100	49.15	2.447	46.6	2.213
150	67.95	5.392	70.2	5.135
200	85.90	9.248	92.2	9.200
238	105.0	12.78	108.4	13.02
Высокоэластическое состояние				
238	126.0	12.78	108.4	13.02
250	129.6	14.32	114.7	14.36
298.15	143.8	20.90	138.8	20.48
300	144.4	21.17	139.6	20.71
350	159.1	28.75	163.0	28.30
388	170.2	35.01	179.9	34.79

Таблица 3. Энталпия сгорания и термохимические параметры образования полипентена-1 (в расчете на 1 моль повторяющегося звена, $T = 298.15 \text{ K}$, $p = 101.325 \text{ кПа}$)

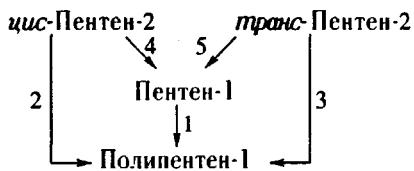
Физическое состояние полимера	ΔH_c^0 , кДж/моль	ΔH_f^0 , кДж/моль	ΔS_f^0 , Дж/(моль К)	ΔG_f^0 , кДж/моль
Высокоэластическое	-3254.8 ± 1.9	-142.0 ± 1.9	-542.3 ± 1.8	19.69 ± 2.8
Кристаллическое	-3250.9 ± 1.9	-145.9 ± 1.9	-551.9 ± 1.8	18.65 ± 2.8

В скобках указаны физические состояния реагентов: ж – жидкий, г – газообразный; полимер – частично кристаллический ($\alpha = 60\%$). Среднее значение энергии сгорания при $p = 3 \times 10^3 \text{ кПа}$ оказалось равным $\Delta U_c^0 = -3247.2 \pm 1.7 \text{ кДж/моль}$.

При расчете энергии сгорания при стандартном давлении $p = 101.325 \text{ кПа}$ ($\Delta U_c^0 = -3246.2 \pm 1.7 \text{ кДж/моль}$) вносили обычные термохимические поправки на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества, и образование раствора HNO_3 . По данным о ΔU_c^0 полипентена-1 вычисляли энталпию сгорания ΔH_c^0 ($\alpha = 60\%$) = $-3252.4 \pm 1.7 \text{ кДж/моль}$. Исходя из полученного значения ΔH_c^0 ($\alpha = 60\%$) рассчитывали энталпию образования полипентена-1 той же степени кристалличности: ΔH_f^0 ($\alpha = 60\%$) = -144.31 кДж/моль при $T = 298.15 \text{ K}$ и $p = 101.325 \text{ кПа}$. При этих условиях у частично кристаллического полимера аморфная часть находится в высокоэластическом состоянии. Значения энталпий образования жидкой воды, газообразной двуокиси углерода, а также энтропии элементов C(гр) и H₂(г), необходимые для расчетов, взяты из работы [18]. Полученные значения ΔH_c^0 ($\alpha = 60\%$) использовали для расчетов энталпии сгорания полимера в высокоэластическом ΔH_c^0 ($\alpha = 0$) и кристаллическом состоянии ΔH_c^0 ($\alpha = 100\%$) (табл. 3).

Термодинамические параметры реакций получения полипентена-1

Процессы получения полипентена-1 можно представить следующей схемой:



По полученным в данной работе результатам и соответствующим литературным данным мы рассчитали термодинамические параметры про-

цессов 1 - 5 для области температур 0 - 500 К (табл. 4).

Энталпии процессов 1 - 5 при $T = 298.15 \text{ K}$ и стандартном давлении вычисляли по энталпиям образования полипентена-1 (табл. 3) и энталпиям образования жидких пентена-1, *цис*- и *транс*-пентена-2, взятым из работы [19]. При других температурах энталпии рассчитывали по формуле Кирхгоффа. При этом использовали температурные зависимости теплоемкостей полипентена-1 (табл. 2), пентена-1, *цис*- и *транс*-пентена-2 из работы [20]. Энтропию процессов рассчитывали по абсолютным значениям энтропий реагентов по данным тех же работ. Функцию Гиббса вычисляли по значениям ΔH^0 и ΔS^0 при соответствующих температурах.

Результаты табл. 4 показывают, что равновесие мономер \rightleftharpoons полимер процессов 1 - 3 смещено в сторону образования полипентена-1: во всем изученном интервале температур $\Delta G^0 < 0$; абсолютные значения ΔG^0 процессов убывают с ростом температуры. Энталпии и энтропии этих процессов также отрицательны, что обуславливает наличие верхних предельных температур полимеризации T_b^0 . Оценка T_b^0 по нашим данным о ΔH^0 и ΔS^0 методом Дейнтона [21] приводит к следующим значениям: для процесса 1 $T_{b, \text{пред}}^0 \sim 590 \text{ K}$, для процесса 2 - 560 K и процесса 3 - 550 K. Видно, что значения термодинамических характеристик процессов полимеризации изомерных пентенов уменьшаются в ряду пентен-1 > *цис*-пентен-2 > *транс*-пентен-2.

Следует иметь в виду, что в процессах 2 и 3 полипентен-1 непосредственно не получается [2]; его образованию предшествует стадия превращения *цис*- и *транс*-пентена-2 в пентен-1 (процессы 4 и 5). Для них ΔG^0 положительна (табл. 4). Это означает, что равновесие процессов сдвинуто влево. Однако так как при повышенных температурах значения ΔG^0 процессов невелики, в равновесных реакционных смесях содержится некоторое количество пентена-1, образовавшегося из *цис*- и *транс*-пентена-2. Например, при 500 K концентрации пентена-1 в реакционной смеси ~ 0.20 молей (процесс 4), ~ 0.10 молей (процесс 5). Эти концентрации вычислены по значениям термодинамических констант равновесия K_p^0 процес-

Таблица 4. Термодинамические параметры реакций, лежащих в основе получения полипентена-1 (см. схему), $p = 101.325$ кПа

T, K	Физическое состояние мономера и полимера	$-\Delta H^0$, кДж/моль	$-\Delta S^0$, Дж/(моль К)	$-\Delta G^0$, кДж/моль
Пентен-1 → полипентен-1				
0	к; к	82	0	82
0	к; с	80	-4	80
100	к; к	84	24	81
100	к; с	81	20	80
200	ж; к	95	117	72
200	ж; с	93	113	70
298.15	ж; к	99	133	60
298.15	ж; в. э	95	124	58
300	ж; к	99	133	59
300	ж; в. э	95	125	58
400	г; ж	117	198	38
500	г; ж	113	190	18
цис-Пентен-2 → полипентен-1				
0	к; к	73	0	73
0	к; с	71	-4	71
100	к; к	75	20	73
100	к; с	72	16	71
200	ж; к	87	114	64
200	ж; с	85	111	63
298.15	ж; к	91	129	52
298.15	ж; в. э	87	120	51
300	ж; к	90	129	52
300	ж; в. э	87	121	51
400	г; ж	109	195	31
500	г; ж	105	185	12
транс-Пентен-2 → полипентен-1				
0	к; к	69	0	69
0	к; с	67	-4	67
100	к; к	70	18	69
100	к; с	68	14	66
200	ж; к	83	111	61
200	ж; с	81	102	59
298.15	ж; к	87	127	49
298.15	ж; в. э	83	118	48
300	ж; к	87	127	49
300	ж; в. э	83	119	48
400	г; ж	106	194	29
500	г; ж	103	186	10
цис-Пентен-2 → пентен-1				
0	к; к	-9	0	-9
100	к; к	-9.1	-3.1	-8.8
200	ж; ж	-8.3	-2.9	-7.7
298.15	ж; ж	-8.5	-3.8	-7.4
300	ж; ж	-8.5	-3.9	-7.3
400	г; г	-7.9	-3.5	-6.5
500	г; г	-8.5	-4.8	-6.1
транс-Пентен-2 → пентен-1				
0	к; к	-13.4	0	-13.4
100	к; к	-13.6	-5.9	-13.1
200	ж; ж	-12.3	-6.7	-10.9
298.15	ж; ж	-12.1	-6.0	-10.3
300	ж; ж	-12.1	-5.1	-10.3
400	г; г	-11.0	-4.2	-9.3
500	г; г	-10.8	-3.8	-8.9

сов, которые в свою очередь вычислены по уравнению Вант-Гоффа

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p^0, \quad (10)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Ясно, что при понижении температуры значения равновесных концентраций пентена-2 в указанных процессах уменьшаются. Это является причиной небольших скоростей превращения цис- и транс-пентена-2 в полипентен-1 и малого выхода полимера за время проведения реакции.

Изменение соответствующей ситуации возможно на пути поисков более эффективных катализаторов изомеризации, увеличения концентрации катализаторов в реакционной смеси или нахождения физико-химических условий, ведущих к смещению равновесий процессов 4 и 5 вправо. Однако следует иметь в виду, что повышение, например, давления не приведет к сдвигу равновесия из-за того, что реакции (4) и (5) идут без изменения числа молей реагентов. Варьирование растворителей также, по-видимому, будет мало эффективным, так как физико-химические свойства изомеров близки и характер их взаимодействия с растворителем практически одинаков. Сравнительно эффективным может быть повышение температуры. Экстраполяция зависимостей $\Delta H^0 = f(T)$ и $T\Delta S^0 = f(T)$ рассмотренных процессов приводит к температурам, равным 2800 и 1700 К, когда ΔG^0 процессов 4 и 5 меняет знак с (+) на (-). Однако верхняя предельная температура полимеризации пентена-1 составляет всего 590 К, поэтому предел варьирования температуры ограничен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианова Г.П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974.
2. Endo K., Ueda R., Otsu T. // Polym. J. 1991. V. 23. № 10. P. 1173.
3. Gaur U., Wunderlich B.B., Wunderlich B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1983. V. 12. № 1. P. 29.
4. Gianotti G., Capizzi A. // Eur. Polym. J. 1968. V. 4. P. 677.
5. Лебедев Б.В., Литягов В.Я. // Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Горький: ГГУ, 1976. Вып. 5. С. 89.
6. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 1620.
7. Crusere E.A., Dalidovich S.V., Vechor A.A. // Thermochim. Acta. 1985. V. 92. P. 379.
8. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: МГУ, 1966. Т. 2. С. 63.
9. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3. С. 70.
10. Рафф Р.А., Док К.В. Кристаллические полиолефины. М.: Химия, 1970. С. 180.
11. Годовский Ю.К. Термодинамические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
12. Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
13. Adam G., Gibbs I. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.

14. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 641.
15. Рабинович И.Б., Лебедев Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 31. № 9. С. 2025.
16. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 416.
17. Лебедев Б.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1978.
18. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1965 - 1972. Вып. 1 - 5.
19. Стамм Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
20. Chao J., Hell K.R. // Termochim. Acta. 1983. V. 64. № 3. P. 285.
21. Dainton F.S., F.R.S., Ivin K.J. // Quart. Revs London Chem. Soc. 1958. V. 12. № 1. P. 61.

Thermodynamics of Polypentene-1 Formation, Polymerization of Pentene-1 and Monomer-Isomerization Polymerization of *cis*- and *trans*-Pentene-2 to Polypentene-1 at 0 - 500 K

B. V. Lebedev, N. N. Smirnova, E. G. Kiparisova, D. G. Faminskii,
V. G. Vasil'ev, and V. F. Vasilenko

Institute of Chemistry, Lobachevskii State University, pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

Abstract – Thermodynamic properties of polypentene-1: specific heat C_p^0 at 9 - 500 K, thermodynamic parameters of melting, glass transition, characteristics of the glassy state, and combustion heat were studied by calorimetry. On the base of our data and the published data, the thermodynamic functions $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$, and $G^0(T) - H^0(0)$ of the polymer in crystalline, glassy, elastic, and liquid states in the range 0 - 500 K were calculated as well as combustion enthalpy ΔH_c^0 and thermochemical formation parameters ΔH_f^0 , ΔS_f^0 , and ΔG_f^0 at $T = 298.15$ K and $p = 101.325$ kPa. Enthalpies, entropies, and Gibbs functions of the polymerization of pentene-1 and monomer-isomerization polymerization in bulk *cis*- and *trans*-pentene-2 were calculated in the range 0 - 500 K. Upper limits for the temperatures of polymerization for pentene-1, *cis*-, and *trans*-pentene-2 are estimated.