

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, серия А, 1993, том 35, № 7

СИНТЕЗ И
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА, ПОЛИВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНА И ПРОЦЕССА ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

© 1993 г. Б. В. Лебедев*, Н. Н. Смирнова*, Е. Г. Кипарисова*, В. Г. Васильев*,
Н. Ю. Суркова*, В. И. Клейнер**, Б. А. Кренцель**

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

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 23.11.92 г.

Методами адиабатической и изотермической калориметрии изучены термодинамические свойства винилциклогексана и поливинилциклогексана: изобарная теплоемкость C_p^0 мономера в области 10 - 330 К и полимера в области 4 - 678 К, термодинамические параметры плавления мономера и полимера, параметры стеклования и стеклообразного состояния, энергия сгорания полимера. По полученным данным для обоих объектов вычислены термодинамические функции $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$, $G^0(T) - H^0(0)$, для области от 0 до 400 - 640 К и термохимические параметры образования ΔH_f^0 , ΔS_f^0 , ΔG_f^0 при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа для поливинилциклогексана. Полученные данные использованы для расчета энталпии, энтропии и функции Гиббса полимеризации винилциклогексана в массе для области 0 - 400 К. Выполнена оценка верхней предельной температуры полимеризации винилциклогексана в поливинилциклогексан.

Поливинилциклогексан (ПВЦГ) получают полимеризацией винилциклогексана (ВЦГ) [1, 2], а также гидрированием ПС [3]. Практический интерес к ПВЦГ обусловлен прежде всего его высокой теплостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами [4], а также использованием его для получения синтетических масел и присадок к маслам [4, 5]. Следует отметить, что область технического применения ПВЦГ имеет тенденцию к значительному расширению. В этой связи особое значение приобретают фундаментальные исследования термодинамических свойств полимера и термодинамических параметров реакций его получения. Эти данные необходимы для оптимизации технологии получения и переработки ПВЦГ.

Однако к настоящему времени для ВЦГ изменена лишь энталпия сгорания и вычислена стандартная энталпия образования [6, 7], определены значения нормальной температуры кипения и плавления [8]. Для ПВЦГ опубликованы значения температур плавления и температур начала термической деструкции для образцов, полученных под влиянием различных каталитических систем [9]. В работах [10, 11] приведены значения температур стеклования. Какие-либо другие термодинамические данные о свойствах мономера и полимера, а также термодинамические параметры полимеризации ВЦГ не опубликованы.

Цель данной работы – калориметическое изучение температурной зависимости изобарной теплоемкости ВЦГ и ПВЦГ в области 10 - 680 К, измерения температур и энталпий физических

превращений, определение энталпии сгорания полимера и использование экспериментальных значений указанных величин для расчета термодинамических функций исследуемых объектов, а также термодинамических критериев реакций полимеризации ВЦГ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы ВЦГ ($T_{\text{кип}}^0 = 400$ К) подвергали вакуумной ректификации на колонке в 70 теоретических тарелок. Калориметрически по понижению температуры плавления в изученном образце ВЦГ суммарное содержание примесей найдено равным $0.87 + 0.05$ мол. %. Примеси не идентифицированы.

ПВЦГ получали сусpenзионной полимеризацией ВЦГ в *n*-гептане под влиянием каталитической системы $\text{TiCl}_3\text{-Al}$ (изо- C_4H_9)₃ при 353 К. Полимер отмывали от остатков катализатора и не прореагировавшего мономера 5%-ным раствором HCl в изопентане, а затем высушивали в вакууме до постоянной массы. Элементный анализ ПВЦГ: найдено, %: С 86.60; Н 13.42. C_8H_{14} . Вычислено, %: С 87.20; Н 12.90. Из вязкости растворов ПВЦГ в циклогексане при 310 К определяли $[M]_n = 5 \times 10^5$. По данным ИК спектроскопии (прибор "Specord IR-75") полимер изотактический с 10%-ной примесью атактического стереоизомера. Количество этой примеси устанавливали весовым методом по результатам экстракции ее из образца ПВЦГ кипящим *n*-гептаном в течение 12 ч. По данным рентгеноструктурного анализа (прибор ДРОН-3) образец полимера частично кристалличен. Калориметрически найдена степень кристалличности $\alpha = 65\%$.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКАЯ АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Для изучения теплоемкости, температур и энталпий физических превращений мономера в области 10 - 330 К использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика измерений, а также результаты калибровок и поверок опубликованы в [12]. Здесь отметим лишь, что используемый калориметр, методика измерения и обработка результатов позволяли получать теплоемкость C_p^0 веществ в твердом и жидким состояниях в пределах 1% в интервале 8 - 30 К и 0.2% в области 30 - 330 К, измерять температуры физических превращений с точностью до 0.01 К в соответствии с температурной шкалой МПТШ-68.

Теплоемкость полимера в области 5 - 340 К измеряли в полностью автоматизированном вакуумном калориметре марки ТАУ-1. Устройство калориметра и методика работы описаны в работе [13]. Погрешность измерения теплоемкости веществ в

твердом и жидким состояниях на этом калориметре составляет не более 2% при $5 < T < 40$ К и в пределах 0.5% в области 40 - 340 К.

Для измерения теплоемкости, температур переходов и энталпии ПВЦГ в интервале 300 - 678 К использовали динамический сканирующий калориметр, работающий по принципу тройного теплового моста. Конструкция калориметра и методика работы опубликованы в работе [14]. Точность измерения C_p^0 в соответствии с паспортом установки от 1 до 4%. Однако поскольку в интервале 160 - 330 К теплоемкость ПВЦГ изучали в адиабатическом вакуумном калориметре с точностью 0.2% и условия измерения ее на динамическом калориметре подбирали так, чтобы результаты измерений C_p^0 на обоих калориметрах совпадали в указанном интервале температур, полагаем, что точность C_p^0 , полученной на дифференциальном калориметре во всей области измерений не хуже по крайней мере 0.5%.

Энергию сгорания ПВЦГ измеряли в изотермическом калориметре марки В-08, усовершенствованном в НИИХимии при Нижегородском государственном университете. Конструкция калориметра, методика работы, результаты его калибровок и поверок приведены в работе [15]. Отметим лишь, что при поверке калориметра по сжиганию эталонной янтарной кислоты, изготовленной в НИИМетрологии им. Д.И. Менделеева (Санкт-Петербург), получены значения энергии сгорания ее, совпадающее с паспортным с точностью 0.017%.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Теплоемкость ВЦГ измерена в адиабатическом калориметре [12] в области 9 - 330 К, ПВЦГ - в области 4 - 678 К (в адиабатическом полностью автоматизированном калориметре в области 4 - 340 К [13] и в дифференциальном сканирующем калориметре в области 300 - 678 К [14]). Массы исследованных образцов равны 4.1342×10^{-3} кг (ВЦГ) и 3.5760×10^{-3} кг (ПВЦГ). Для ВЦГ в 21 серии измерений получено 156 экспериментальных значений теплоемкости, для ПВЦГ в 14 сериях - 151 в области 4 - 340 К. В интервале 300 - 678 К теплоемкость ПВЦГ измерена при скорости нагревания калориметра с веществом 1.7×10^{-7} град/с. Экспериментальные значения C_p^0 усреднили на ЭВМ графически. При графическом усреднении масштаб графика $C_p^0 = f(T)$ соответствовал точности измерений теплоемкости и температуры. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек C_p^0 от соответствую-

ших усредняющих кривых $C_p^0 = f(T)$ для ВЦГ не превышала $\pm 0.55\%$ в интервале 10 - 30 К; ± 0.07 в интервале 30 - 150 К и $\pm 0.02\%$ в интервале 150 - 330 К; для ПВЦГ ± 0.6 в интервале 14 - 30 К; ± 0.07 в интервале 30 - 120 К; ± 0.5 в интервале 120 - 220 К и ± 0.02 в интервале 220 - 340 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены экспериментальные точки C_p^0 и усредняющие кривые $C_p^0 = f(T)$ для различных физических состояний ВЦГ. В изученной области температур мономер существует в кристаллическом, стеклообразном, жидком и переохлажденном жидком состояниях. При охлаждении ВЦГ до исходной температуры измерения до 9 или 80 К мономер всякий раз переохлаждался и стекловался, а при последующем нагревании в процессе измерения теплоемкости в интервале 90 - 105 К он расстекловывался и при температуре на ~ 20 К выше температуры стеклования он самопроизвольно и полностью кристаллизовался. При ступенчатом медленном охлаждении жидкого ВЦГ от температуры выше температуры плавления до температуры ниже температуры плавления удалось измерить теплоемкость мономера в переохлажденном жидком состоянии от $T_{\text{пл}}^0$ до 130 К. Разрыв графика $C_p^0 = f(T)$ обусловлен плавлением кристаллов ВЦГ. Зависимость $C_p^0 = f(T)$ жидкости не имеет каких-либо особенностей – она плавно увеличивается с ростом температуры.

На рис. 2 представлена температурная зависимость теплоемкости от температуры ПВЦГ: экспериментальные точки C_p^0 и усредняющие кривые $C_p^0 = f(T)$, а также данные экстраполяции – оценки теплоемкости полимера в аморфном, кристаллическом и частично кристаллическом состояниях для области температур T_c^0 - $T_{\text{пл}}^0$. Теплоемкость исходного образца полимера ($\alpha = 65\%$) плавно увеличивается с повышением температуры. Сравнительно быстрое увеличение C_p^0 в интервале 270 - 390 К связано, по-видимому, с расстеклованием аморфной части ПВЦГ, в интервале 390 - 650 К – с плавлением кристаллической части полимера; дальнейшее резкое увеличение C_p^0 обусловлено термическим разложением ПВЦГ. После отжига исследованного образца ПВЦГ при 500 К в течение 2 ч степень кристалличности его повысилась до $\sim 90\%$. Значения теплоемкости полимера, полученные в адиабатическом вакуумном калориметре и дифференциаль-

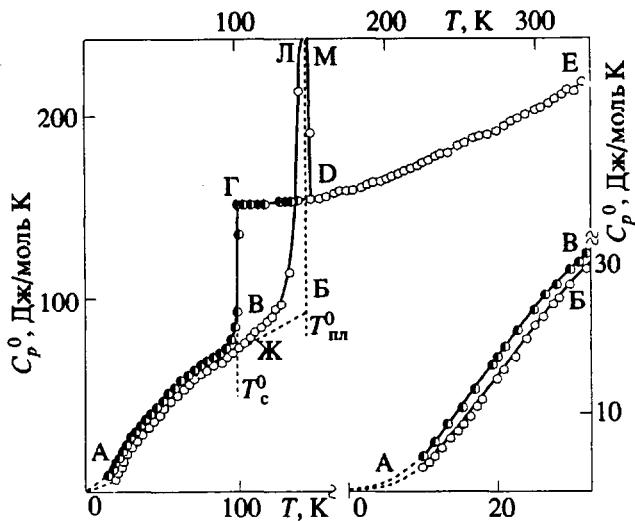


Рис. 1. Теплоемкость винилциклогексана: АБ – кристаллический, АВ – стеклообразный, ГД – переохлажденный жидкий, DE – жидкость, ЖЛМД – кружющаяся теплоемкость в интервале плавления, ВГ – увеличение теплоемкости при расстекловании мономера, БД – увеличение теплоемкости при плавлении мономера.

ном сканирующем калориметре в интервале 300 - 340 К различаются лишь в пределах 1%.

ТЕРМОДИНАМИКА ПЛАВЛЕНИЯ

Термодинамические параметры плавления ВЦГ в ПВЦГ приведены в табл. 1.

Термодинамическая равновесная температура плавления ВЦГ 100%-ной чистоты определена графически по экспериментально измеренной зависимости равновесной температуры тройных точек T_F^0 от доли расплава F по методу Россини [16]. График зависимости T_F^0 от F представляет собой прямую линию, хорошо интерпретируемую уравнением

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

где T_0^0 и T_1^0 – температуры тройных точек ВЦГ 100%-ной чистоты и исследованного образца соответственно. Они получены экстраполяцией графика $T_F^0 - F^{-1}$ до $F^{-1} = 0$ и $F^{-1} = 1$; $T_1^0 = 146.24$ К, $T_0^0 = 146.50$ К. Значения T_0^0 и T_1^0 приняты равными термодинамически равновесным температурам плавления ВЦГ 100%-ной чистоты и исследованного образца мономера, содержащего примеси. Экспериментальные точки T_F^0 отклоняются от прямой (уравнение (1)) не более, чем ± 0.1 К. T_F^0 измерены приолях расплава F от 0.1563 до 0.9788 в соответствии с рекомендациями авторов [17].

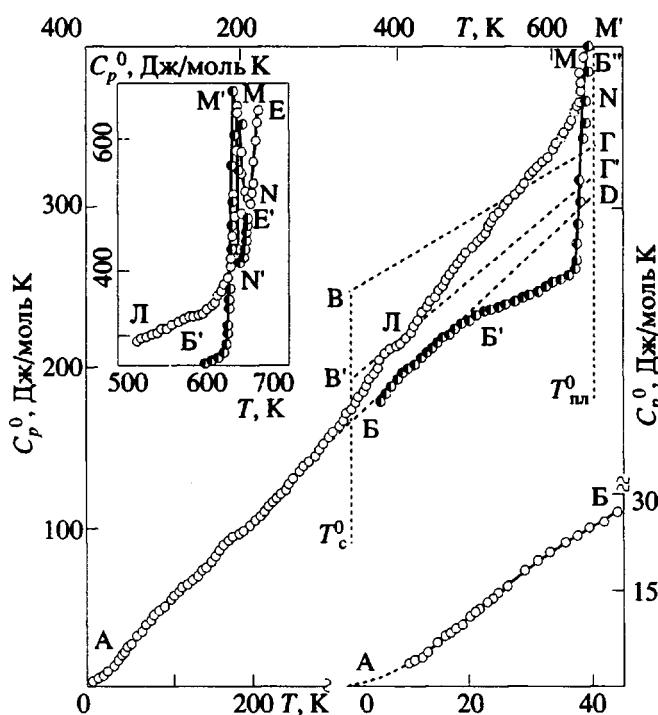


Рис. 2. Термоемкость поливинилциклогексана: АБД – кристаллический, АБ – стеклообразный, ВГ – высокоэластичный, БЛМ – частично кристаллический ($\alpha = 65\%$), аморфная часть полимера в высокоэластичном состоянии; ББ' – аморфная часть полимера 90%-ной кристалличности в высокоэластичном состоянии; ЛМН, Б'М'Н' – кажущаяся теплоемкость полимера 65% и 90%-ной кристалличности в интервалах их плавлений соответственно; БВ и БВ' – увеличение теплоемкости при расстекловании полностью аморфного полимера и полимера 65%-ной кристалличности; ДГ и ДГ' – увеличение теплоемкости при плавлении полимера 100% и 65%-ной кристалличности соответственно; НЕ и Н'Е' – кажущаяся теплоемкость в интервале начала термической деструкции, сопровождающей плавление полимера 65% и 90%-ной кристалличности.

Энталпия плавления ВЦГ $\Delta H_{\text{пл}}^0$ измерена методом непрерывного ввода энергии, подробно описанном нами, например, в работе [18]. В табл. 1 приведен среднеарифметический результат трех измерений $\Delta H_{\text{пл}}^0$ (6.050; 5.901 и 6.062 кДж/моль). Энтропия плавления $\Delta S_{\text{пл}}^0$ вычислена по значениям энталпии и температуры плавления ВЦГ. Уве-

личение теплоемкости при плавлении мономера $\Delta C_p^0(T_{\text{пл}}^0)$ найдено графически (рис. 1, отрезок ВГ).

За температуру плавления полимера принято значение, соответствующее максимальной величине кажущейся теплоемкости в интервале плавления ПВЦГ ($C_p^0 = 680$ Дж/моль К). Энталпия и энтропия плавления ПВЦГ 100%-ной кристалличности оценены нами по данным о конфигурационной энтропии полностью аморфного полимера $S_{\text{конф}}^0$, принятой равной нулевой энтропии $S^0(0)$ полимера (в работе [19] показано, что эти две величины близки или равны), по температурным зависимостям теплоемкости ПВЦГ в полностью аморфном и кристаллическом состояниях (рис. 2, кривые АБВГ и АБД) и по температуре плавления полимера. Использованный метод оценки описан в работе [20].

Увеличение теплоемкости полимера при плавлении, как и для мономера, найдено графически (рис. 2, отрезок ДП).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В МОНОМЕРЕ

Понижение температуры плавления $\Delta T_{\text{пл}}^0 = T_0^0 - T_1^0 = 0.26$ К указывает на наличие примесей в изученном образце ВЦГ. Для расчета суммарного содержания примесей X_2 использовали уравнение Россини [16]

$$-\ln(1 - X_2) = AT_{\text{пл}}^0(1 + B\Delta T_{\text{пл}}^0 + \dots), \quad (2)$$

где A и B – первая и вторая криоскопические константы ВЦГ

$$A = \Delta H_{\text{пл}}^0/R(T_{\text{пл}}^0) = 0.033 \text{ К}^{-1}, \quad (3)$$

$$B = (T_{\text{пл}}^0) - \Delta C_p^0/2\Delta H_{\text{пл}}^0 = 0.00299 \text{ К}^{-1}. \quad (4)$$

Решив уравнение (2) относительно X_2 , получили $X_2 = 0.87 \pm 0.05$ мол. %.

Суммарное содержание примесей определено нами и методом Таммана [22] по изменению кажущейся теплоемкости ВЦГ в интервале плавления – по предплавлению. Расчеты выполнены по уравнению (5)

$$X_2 = \{Q - \bar{C}_p^0(T_k^0 - T_n^0)m\}M(T_0^0 - T_n^0) \times (T_0^0 - T_k^0)/mR(T_{\text{пл}}^0)^2(T_k^0 - T_n^0). \quad (5)$$

Таблица 1. Термодинамические параметры плавления ВЦГ и ПВЦГ ($p = 101.324$ кПа)

Вещество	$T_{\text{пл}}^0$, К	$\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{пл}}$, Дж/моль К	$\Delta C_p^0(T_{\text{пл}}^0)$, Дж/моль К
ВЦГ	146.50 ± 0.05	6.00 ± 0.07	41.0 ± 0.4	55.6
ПВЦГ	649 ± 5	38 ± 8	58 ± 12	30.0

Здесь Q – количество энергии, необходимое для нагревания образца мономера массы m от температуры $T_{\text{и}}^0 = 139$ К до $T_{\text{к}}^0 = 140$ К из области предплавления, $\bar{C}_p^0 = 96.2$ Дж/моль К – среднее значение кажущейся теплоемкости в интервале $T_{\text{к}}^0 - T_{\text{и}}^0$, $T_{\text{п.л.}}^0$ – температура плавления абсолютно чистого мономера, m – молярная масса ВЦГ, R – универсальная газовая постоянная. Подставляя численные значения величин в уравнение (5), получили $X_2 = 0.84 \pm 0.06$ мол. %.

Видно, что методы Россини и Таммана приводят к одному и тому же результату. Это означает, что примеси не образуют твердых растворов с ВЦГ.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Для расчета термодинамических функций ВЦГ (табл. 2) и ПВЦГ (табл. 3) температурную зависимость теплоемкости мономера экстраполировали от 9 до 0 К, полимера – от 4 до 300 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T), \quad (6)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, а n и θ – специально подобранные параметры. Для ВЦГ в кристаллическом состоянии $n = 5$, $\theta_D = 98.7$ К, в стеклообразном $n = 4$, $\theta_D = 81.1$ К; для ПВЦГ $n = 3$, а $\theta_D = 89.9$ К. С подобранными параметрами уравнение (6) описывает экспериментальные значения теплоемкости мономера в аморфном и кристаллическом состояниях в интервале 9 - 16 К с точностью около 1.5%, полимера – в интервале 4 - 15 К с той же точностью. При расчете функций принимали, что при $T < 10$ К для мономера и при $T < 4$ К для полимера уравнение (6) воспроизводит значения теплоемкости с той же точностью.

Расчет энталпий $H^0(T) - H^0(0)$ и энтропии $S^0(T)$ выполнен численным интегрированием зависимостей $C_p^0 = f(T)$ и $C_p^0 = f(\ln T)$ соответственно на ЭВМ, изменение функции Гиббса – по значениям энталпии и энтропии для соответствующих температур. При этом были сделаны следующие допущения. Так как при $T < T_c^0$ теплоемкости полимеров в стеклообразном и частично кристаллическом состояниях совпадают в пределах ошибок измерений, а при $T_c^0 > 100$ К C_p^0 цепных полимеров изменяется линейно с ростом температуры [20], и, полагая, что эти закономерности справедливы и для ПВЦГ, мы экстраполировали теплоемкость частично кристаллического полимера ($\alpha = 65\%$), представляющую собой прямую линию в интервале 140 - 260 К, до

Таблица 2. Термодинамические функции винилциклогексана ($M(C_8H_{14}) = 110.1986$ г/моль)

$T, \text{К}$	$C_p^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$	$H^0(T) - H^0(0), \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$	$S^0(T), \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$	$-[G^0(T) - H^0(0)], \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$
Кристаллическое состояние				
0	0	0	0	0
5	0.410	0.00042	0.0935	0.0000
10	3.182	0.0081	1.042	0.0024
20	15.65	0.0987	6.821	0.0377
30	27.17	0.3124	15.32	0.1473
40	36.27	0.6319	24.45	0.3461
50	44.14	1.034	33.39	0.6355
100	76.82	4.096	74.62	3.365
146.5	99.05	8.238	108.4	7.639
Жидкое состояние				
146.5	154.6	14.24	149.4	7.639
150	155.1	14.78	153.0	8.168
200	166.8	22.80	199.0	17.01
250	185.3	31.6	238.3	28.0
298.15	202.0	40.89	272.2	40.23
300	202.7	41.30	273.6	40.78
350	223.2	51.99	306.5	55.29
400	246.4	63.76	337.9	71.40
Стеклообразное состояние				
0	0	0	10.00	0
5	0.609	0.0007	10.08	0.0512
10	4.450	0.0118	11.76	0.1057
20	16.60	0.1282	19.33	0.2583
30	28.61	0.3599	28.56	0.4969
40	38.44	0.6953	38.14	0.8303
50	47.82	1.127	47.74	1.260
100	77.05	4.382	91.69	4.786
101	77.33	4.459	92.44	4.877
Переохлажденная жидкость				
101	150.5	4.459	92.44	4.877
146.5	154.6	11.42	149.4	10.47

$T_{\text{п.л.}}^0 = 649$ К. Получили линию АБД (рис. 2), описывающую теплоемкость ПВЦГ 100%-ной кристаллическости. Отметим, что участок прямой БД совпал с экспериментально измеренной теплоемкостью полимера 90%-ной кристаллическости в интервале 380 - 440 К. Полимер указанной степени кристаллическости получен в результате

Таблица 3. Термодинамические функции ПВЦГ* ($p = 101.325$ кПа)

T, K	$C_p^0, \text{Дж/моль К}$	$H^0(T) - H^0(0), \text{кДж/моль}$	$S^0(T), \text{Дж/моль К}$	$-[G^0(T) - H^0(0)], \text{кДж/моль}$
Кристаллическое состояние				
0	0	0	0	0
5	0.335	0.0003	0.0765	0.00004
10	2.540	0.0065	0.8432	0.0019
20	10.75	0.0728	5.099	0.0292
30	17.90	0.2171	10.85	0.1085
40	24.45	0.4308	16.96	0.2474
50	30.12	0.7033	23.01	0.4473
100	54.59	2.841	51.47	2.326
150	78.43	6.157	78.24	5.579
200	99.65	10.64	103.9	10.14
250	122.9	16.17	128.5	15.95
298.15	146.0	22.67	152.2	22.71
300	147.3	22.94	153.1	22.99
350	170.6	30.89	177.6	31.26
400	192.7	39.98	201.8	40.74
450	214.9	50.17	225.8	51.43
500	237.1	61.47	249.6	63.32
550	259.4	73.88	273.2	76.39
600	281.6	87.40	296.7	90.63
649	303.5	101.7	319.7	105.7
Жидкое состояние				
649	330.5	139.7	278.0	105.4
Стеклообразное состояние				
0	0	0	20.00	0
5	0.335	0.0003	20.08	0.1021
10	2.540	0.0065	21.24	0.2059
20	10.75	0.0728	25.50	0.4372
30	17.90	0.2171	31.25	0.7204
40	24.45	0.4309	37.36	1.064
50	30.12	0.7033	43.41	1.467
100	54.59	2.841	72.07	4.366
150	78.43	6.157	98.64	8.639
200	99.65	10.64	124.3	14.22
250	122.9	16.17	148.9	21.06
298.15	146.0	22.67	172.6	28.79
300	147.3	22.94	173.5	29.11
334	163.5	28.22	190.2	35.31
Высокоэластическое состояние				
334	244	28.2	190	35.3
350	249	32.1	201	38.3
400	263	44.9	235	49.3
450	277	58.4	267	61.9
500	291	72.7	297	76.0
550	305	87.6	326	91.7
600	320	103	353	108
649	334	119	378	126

* В расчете на 1 моль повторяющегося звена.

отжига при температуре 400 К в течение 2 ч. Температурная зависимость теплоемкости полимера в стеклообразном состоянии описывается кривой АБ, а в высокоэластическом состоянии – прямой ВГ. Увеличение теплоемкости при расстекловании полностью аморфного полимера $\Delta C_p^0(T_c^0)$ – отрезок БВ на рис. 2 – вычислили по правилу Вундерлиха [22], согласно которому увеличение теплоемкости при расстекловании аморфного полимера составляет 11.5 ± 1.7 кДж/моль К на 1 моль “бусинок”. Полагая, что в повторяющемся звене ПВЦГ семь “бусинок”, получили $\Delta C_p^0(T_c^0) = 81.0 \pm 11.2$ Дж/моль К. Увеличение теплоемкости при плавлении полностью кристаллического полимера вычислили из соотношения $B\Gamma'/B\Gamma = D\Gamma'/D\Gamma$, где $B\Gamma'$ – увеличение теплоемкости при расстекловании аморфной части полимера 65%-ной кристалличности, а $D\Gamma'$ – увеличение его теплоемкости при плавлении кристаллической части этого полимера (рис. 2). Таким образом, были получены точки В и Г, прямая ВГ между ними представляет собой теплоемкость аморфного полимера в высокоэластическом состоянии. Следует иметь в виду, что это лишь грубое приближение. Погрешность C_p^0 воспроизведимой прямой ВГ мы оценили в ~10%.

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИМЕРА

Степень кристалличности изученного образца ПВЦГ оценена по нашим калориметрическим данным по уравнению, опубликованному в работе [24]

$$\alpha = [1 - \Delta C_p^0(\alpha)/\Delta C_p^0(\alpha = 100)]100, \quad (7)$$

где $\Delta C_p^0(\alpha) = 26$ Дж/моль К и $\Delta C_p^0(\alpha = 100)$ – увеличение теплоемкости при расстекловании ПВЦГ степени кристалличности α и 100% (рис. 2, отрезки ББ' и БВ) соответственно. Получилось, что $\alpha = 65\%$. Также она оценена и для отожженного образца и составляет примерно 90%.

ПАРАМЕТРЫ СТЕКЛОВАНИЯ И СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

Параметры стеклования и стеклообразного состояния ВЦГ и ПВЦГ представлены в табл. 4. Интервал стеклования $\Delta T_c^0 = T_{c2}^0 - T_{c1}^0$ мономера и полимера найден графически. За начало и конец расстеклования приняты температуры T_{c2}^0 и T_{c1}^0 соответственно, при которых меняется характер температурной зависимости теплоемкости,

Таблица 4. Параметры стеклования и стеклообразного состояния ВЦГ и ПВЦГ ($p = 101.325$ кПа)

Вещество	ΔT_c^0 , К	T_c^0 , К	$S^0(0)$, Дж/моль К	$S_{\text{конф}}^0$, Дж/моль К	$H_c^0(0) - H_k^0(0)$, кДж/моль	$\Delta C_p^0(T_c^0)$, Дж/моль К
ВЦГ	90 - 105	101 ± 1	10 ± 1	9.3 ± 1	2.8	73 ± 1
ПВЦГ	265 - 390	334 ± 3	20 ± 5	20 ± 5	120	81 ± 1

связанный с процессом расстеклования (рис. 1 и 2). Температуру стеклования определили по излому соответствующих кривых $S^0(T) = f(T)$ мономера и полимера по методу [25]. Нулевые энтропии $S^0(0)$ стеклообразного мономера и полимера и разность нулевых энталпий стеклообразных и кристаллических ВЦГ и ПВЦГ $H_c^0(0) - H_k^0(0)$ вычислены по уравнениям

$$S_c^0(0) = \int_0^{T_{\text{пл}}^0} [C_p^0(\kappa) - C_p^0(a)] d\ln T + \Delta S_{\text{пл}}^0 \quad (8)$$

$$H_c^0(0) - H_k^0(0) = \int_0^{T_{\text{пл}}^0} [C_p^0(\kappa) - C_p^0(a)] dT + \Delta H_{\text{пл}}^0, \quad (9)$$

где $C_p^0(a)$ и $C_p^0(\kappa)$ – температурные зависимости теплоемкости мономера и полимера в аморфном

и кристаллическом состояниях, а $\Delta S_{\text{пл}}^0$ и $\Delta H_{\text{пл}}^0$ – энтропия и энタルпия плавления (все величины приведены в расчете на 1 моль мономера и 1 моль повторяющегося звена полимера). Конфигурационную энтропию $S_{\text{конф}}^0$ вычисляли по методу, предложенному в работе [24] по уравнению

$$S_{\text{конф}}^0 \Delta C_p^0 (\alpha = 0) = \int_{T_2^0}^{T_c^0} d \ln T. \quad (10)$$

Здесь $\Delta C_p^0 (\alpha = 0)$ – увеличение теплоемкости при расстекловании полностью аморфного мономера и полимера (в данном случае $\Delta C_p^0 (\alpha = 0) = \Delta C_p^0 (T_c^0)$), T_2^0 – температура Кауцмана [24] – гипотетическая температура, при которой конфигурационные энтропии мономера и полимера в стеклообразном состоянии равны нулю, а энтропии стекла равны энтропиям соответствующих кристаллов [24]; они найдены из энтропийных диаграмм

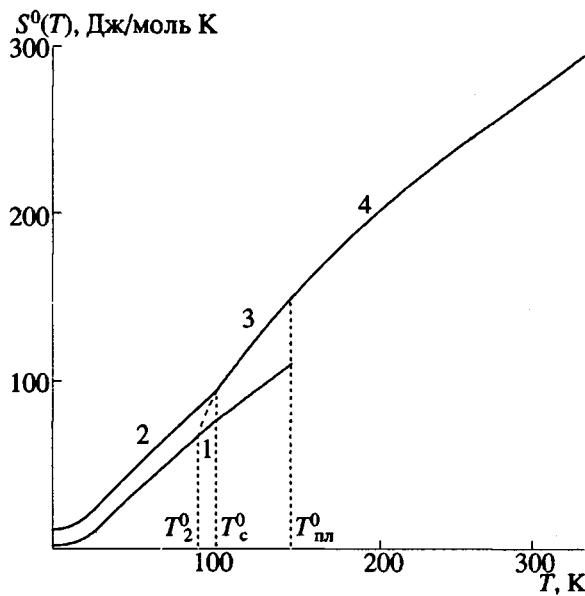


Рис. 3. Энтропийная диаграмма винилциклогексана: 1 – кристаллический, 2 – стеклообразный, 3 – переохлажденная жидкость, 4 – жидкий; T_2^0 – температура Кауцмана, T_c^0 – температура стеклования, $T_{\text{пл}}^0$ – температура плавления.

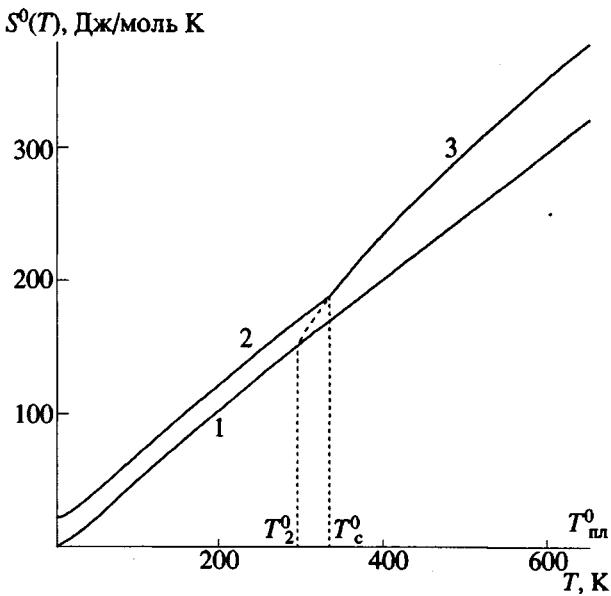


Рис. 4. Энтропийная диаграмма поливинилициклогексана: 1 – кристаллический, 2 – стеклообразный, 3 – высокоэластичный; T_2^0 – температура Кауцмана, T_c^0 – температура стеклования, $T_{\text{пл}}^0$ – температура плавления.

Таблица 5. Энталпии сгорания и термохимические параметры образования ВЦГ и ПВЦГ* ($T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа)

Вещество	$-\Delta H_c^0$, кДж/моль	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	$-\Delta S_f^0$, Дж/моль К	$-\Delta G_f^0$, кДж/моль
ВЦГ (ж)	5063.60 ± 0.75	88.84 ± 0.88	752.62 ± 0.80	135.56 ± 0.90
ПВЦГ ($\alpha = 100\%$)	4959 ± 10	194 ± 10	873 ± 2	66 ± 11
ПВЦГ ($\alpha = 0\%$)	4979 ± 10	174 ± 10	852 ± 10	80 ± 11

* Для полимера в расчете на 1 моль повторяющегося звена.

ВЦГ и ПВЦГ (рис. 3 и 4), для ВЦГ $T_2^0 = 89$ К, для ПВЦГ $T_2^0 = 259$ К. Разность $T_c^0 - T_2^0$ для мономера 12 К, для полимера 75 К, а соотношение T_c^0/T_2^0 для них составляют 1.13 и 1.29 соответственно.

ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ

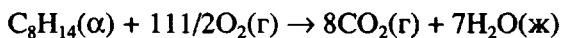
В табл. 5 представлены энталпии сгорания и термохимические параметры образования ВЦГ и ПВЦГ. Энталпия сгорания мономера в жидким состоянии измерена Россини и сотр. при 293.15 К и $p = 101.325$ кПа [6]. Полученное значение использовано нами для расчета термохимических параметров образования ВЦГ. Энергия сгорания ПВЦГ ($\alpha = 65\%$) измерена в семи опытах. Массы образцов в каждом опыте составили 0.33346 - 0.38852 г; количество энергии, выделившейся в опытах по сжиганию, было

Таблица 6. Термодинамические параметры полимеризации винилциклогексана в массе ($p = 101.325$ кПа)

T , К	Физическое состояние полимера и мономера*	$-\Delta H_{n,i}^0$, кДж/моль	$-\Delta S_{n,i}^0$, Дж/моль К	$-\Delta G_{n,i}^0$, кДж/моль
0	к; к	87	0	87
0	к; с	67	-20	67
0	с; к	90	10	90
0	с; с	70	-10	70
100	к; к	88	28	86
100	к; с	68	3	68
100	с; к	91	40	87
100	с; с	71	20	69
200	ж; к	100	95	81
200	ж; с	79	75	64
298.15	ж; к	105	120	69
298.15	ж; с	85	100	55
400	ж; к	111	136	56
400	ж; в.э	86	102	45

* к – кристаллический, с – стеклообразный, в. э. – высокоэластический, ж – жидкий.

25309.6 - 29488.7 Дж, отношение масс CO_2 , найденных в продуктах сгорания и вычисленных по уравнению сгорания, составляло 99.30%. При последующих расчетах полагали, что сгорание полимера было полным и соответствовало уравнению



в расчете на 1 моль повторяющихся звеньев. В скобках указаны физические состояния реагентов: ж – жидкий, г – газообразный, полимер степени кристалличности α .

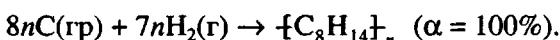
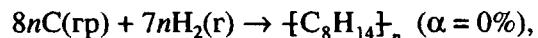
Среднее значение энергии сгорания при $p = 310$ кПа найдено равным -4955.2 ± 3.3 кДж/моль.

При расчете энергии сгорания при стандартном давлении $\Delta \bar{U}_c^0 = 4953.0 \pm 3.3$ кДж/моль вносили обычные термохимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества, и образование раствора HNO_3 . По данным о $\Delta \bar{U}_c^0$ ПВЦГ вычисляли стандартную энталпию сгорания $\Delta H_c^0(\alpha) = -4961.8 \pm 3.3$ кДж/моль. Исходя из полученного значения $\Delta H_c^0(\alpha)$ рассчитывали энталпию образования ПВЦГ 65%-ной кристалличности $\Delta H_f^0(\alpha) = -187.11 \pm 3.3$ кДж/моль при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа. При этих условиях полимер частично кристалличен, аморфная часть его находится в стеклообразном состоянии. Значение энталпий образования жидкой воды, газообразной двуокиси углерода, необходимые для расчетов, взяты из работы [25]. Полученные значения $\Delta H_f^0(\alpha)$ использованы для расчетов $\Delta H_f^0(\alpha = 0)$ и $\Delta H_f^0(\alpha = 100\%)$ по уравнениям

$$\Delta H_f^0(\text{к}) = \Delta H_f^0(\text{ч. к}) + \int_{298.15}^{T_{n,i}^0} [C_p^0(\text{ч. к}) - C_p^0(\text{k})] dT - (1 - \alpha) \Delta H_{n,i}^0; \quad (11)$$

$$\Delta H_f^0(\text{с}) = \Delta H_f^0(\text{ч. к}) + \int_{298.15}^{T_{n,i}^0} [C_p^0(\text{ч. к}) - C_p^0(\text{в. э.})] dT + \Delta H_{n,i}^0. \quad (12)$$

Полученные значения энталпии ΔH_f^0 ($\alpha = 0\%$), ΔH_f^0 ($\alpha = 100\%$), энтропии ΔS_f^0 и функции Гиббса ΔG_f^0 образования для $\alpha = 0$ и $\alpha = 100\%$ представлены в табл. 5. Значения указанных величин соответствуют процессам



Численные значения энтропии элементов C(гр) и H₂(г), необходимые для расчетов, взяты из работы [25].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Термодинамические параметры процесса полимеризации ВЦГ в массе при стандартном давлении представлены в табл. 6. Энталпию процесса при 298.15 К вычисляли по энталпиям образования мономера и полимера, приведенным в табл. 5. При других температурах ее вычисляли по формуле Кирхгоффа. Энтропию процесса рассчитывали по абсолютным значениям энтропий реагентов (табл. 2 и 3), функцию Гиббса ΔG_n^0 – по значениям ΔH_n^0 и ΔS_n^0 для соответствующих температур. Для расчета термодинамических параметров полимеризации ВЦГ для $T > 330$ К $C_p^0 = f(T)$ жидкого мономера экстраполировали от 330 К до нормальной температуры кипения $T_{\text{кип}}^0 = 400$ К [26] по уравнению (13), описывающему экспериментальные значения C_p^0 жидкости в интервале 260 - 330 К с погрешностью в пределах 0.2%

$$C_p^0 = 144.31 + 1.073 \times 10^{-2}T + 6.122 \times 10^{-4}T^2, \quad (13)$$

где числовые значения коэффициентов подобраны эмпирически; C_p^0 – теплоемкость жидкого ВЦГ, Дж/моль К.

Результаты табл. 6 показывают, что равновесие мономер \rightleftharpoons полимер смещено в сторону образования полимера: ΔG_n^0 всюду отрицательна, а принимая во внимание численные значения этой величины, можно сделать вывод о практически полном смещении равновесия вправо. Даже при наименьшем значении $[\Delta G_n^0] = 45$ кДж/моль при 400 К равновесная концентрация мономера [M] составляет 1.3×10^{-6} моль.

Энталпия и энтропия процесса также всюду отрицательны (лишь при очень низких температурах ($T < 50$ К) $\Delta S_n^0 > 0$, что обусловлено наличием нулевой энтропии у полимера. Однако в этом интервале температуры вклад энтропийно-

го фактора $T\Delta S_n^0$ в изменение функции Гиббса полимеризации мал и ΔG_n^0 определяется главным образом энталпийным фактором). Это означает, что процесс полимеризации ВЦГ при рассмотренных физических условиях (полимеризация в массе, T и p) имеет верхнюю предельную температуру полимеризации. Графическая оценка ее по пересечению графиков $\Delta H_n^0 = f(T)$ и $T\Delta S_n^0 = f(T)$ приводит к величине $T_{n,v}^0 = 840$ К, что существенно выше температуры начала термической деструкции полимера (~650 К).

Как видно, термодинамические параметры рассмотренного процесса существенно зависят от физических состояний мономера, образующегося полимера и температуры. Ясно, что при точных технологических расчетах указанными зависимостями пренебрегать нельзя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kleiner V.I., Krentsel B.A., Stotskaya L.L. // Eur. Polym. J. 1971. V. 7. No. 12. P. 1677.
2. Кренцель Б.А., Клейнер В.И., Стоцкая Л.Л. Высшие полиолефины. М.: Химия, 1984.
3. Voltz S.E. Пат. 2965691. США. 1960.
4. Перельман А.И., Мушина Е.А., Тонгель А.В. // Пласт. массы. 1964. № 8. С. 3.
5. Steinhofer A., Polster K., Friedrich H. Пат. 1131225. ФРГ. 1962.
6. Lablaut F., Rossini F.D. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. No. 3. P. 476.
7. Browne C.C., Rossini F.D. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. No. 7. P. 927.
8. Маркевич В.С., Гамага Л.И., Маркевич С.М., Саричева В.М. // Журн. прикл. химии. 1972. Т. 45. № 2. С. 390.
9. Клейнер В.И., Нечитайло Н.А., Стоцкая Л.Л. // Пласт. массы. 1971. № 11. С. 48.
10. Клейнер В.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1969. 157 с.
11. Мушина В.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1963. 164 с.
12. Лебедев Б.В., Литягов В.Я. // Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Горький: ГГУ, 1976. Вып. 5. С. 89.
13. Косав В.Н., Малышев В.М., Миланер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Измерительная техника. 1985. № 11. С. 56.
14. Гусев Б.А., Вечер А.А., Канторович И.И., Демидович С.В. // Термод. орган. соединений. Межвуз. сб. Горький: ГГУ, 1988. С. 72.
15. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: МГУ, 1966. Т. 2. С. 63.
16. Александров Ю.А. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. С. 16.
17. Веструм Э.Т., Фурукава Дж., Мак Каллаф. Адиабатическая низкотемпературная калориметрия. М.: Мир, 1971. С. 87.

18. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Учебное пособие. Горький: ГГУ, 1989.
19. Bestul A.B., Chang S.S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. No. 12. P. 3731.
20. Лебедев Б.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1978.
21. Tammann G. Krystallisieren und Schmelzen. Leipzig, 1903. P. 3488.
22. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972.
23. Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. No. 18. P. 4774.
24. Adam G., Gibbs J.U. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. No. 1. P. 139.
25. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1965 - 1972. Вып. 1 - 6.
26. Vander Bij J.R., Kooyman E.C. // Rec. Trav. Chem. 1952. No. 71. P. 837.

Thermodynamics of Vinylcyclohexane, Polyvinylcyclohexane, and the Polymerization Process at 0 - 678 K and Standard Pressures

**B. V. Lebedev*, N. N. Smirnova*, E. G. Kiparisova*, V. G. Vasil'ev*,
N. Yu. Surkova*, V. I. Kleiner**, and B. A. Krentsel'****

**Research Institute of Chemistry, Lobachevskii State University, Nizhnii Novgorod, Gagarina 23, 603600 Russia*

***Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Leninskii Pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract – Thermodynamic properties of vinylcyclohexane and polyvinylcyclohexane were studied using adiabatic and isothermal calorimetry. The following parameters were obtained: isobaric heat capacity C_p^0 of the monomer at 10 - 330 K and of the polymer at 4 - 678 K; thermodynamic parameters of melting of the monomer and the polymer; the parameters of glass transition and of glassy polymer; combustion heat of the polymer. Using the parameters measured, the thermodynamic functions $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$, $G^0(T) - H^0(0)$ were calculated for both the monomer and the polymer in the temperature range from 0 to 400 - 640 K. Thermodynamic parameters of formation of polyvinylcyclohexane ΔH_f^0 , ΔS_f^0 , ΔG_f^0 at $T = 298.15$ K and $p = 101.325$ kPa were determined. Using the above data, the enthalpy, entropy, and Gibbs free energy for bulk polymerization of vinylcyclohexane were calculated over temperature range 0 to 400 K. The upper limit of the polymerization temperature was estimated.