

УДК 541.64:536.7.542.952

ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИНОРБОРНЕНА, ПОЛУЧЕННОГО ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ АДДИТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, В ОБЛАСТИ 0–340 К

© 1997 г. Н. Н. Смирнова*, Б. В. Лебедев*, Е. Г. Кипарисова*,
К. Л. Маковецкий**, Т. Г. Голенко**

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

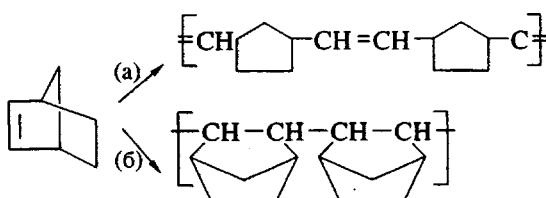
**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 12.03.96 г.

Принята в печать 22.04.96 г.

Калориметрическим методом измерена теплоемкость в области 10–340 К и энергия сгорания при 298.15 К полинорборнена, полученного полимеризацией норборнена с раскрытием двойной связи пятичленного кольца. По экспериментальным данным вычислены термодинамические функции $H^0(T)-H^0(0)$, $S^0(T)$, $G^0(T)-H^0(0)$ для области 0–340 К, энталпии сгорания ΔH_c^0 и термохимические параметры образования ΔH_f^0 , ΔS_f^0 , ΔG_f^0 . Эти результаты в свою очередь использованы для расчета энталпии $\Delta H_n^0(T)$, энтропии $\Delta S_n^0(T)$ и функции Гиббса $\Delta G_n^0(T)$ полимеризации норборнена в массе для области 0–340 К, а также оценки верхней предельной температуры полимеризации T_b^0 . Результаты сравнены с соответствующими данными для полинорборнена, полученного полимеризацией норборнена на катализаторах метатезиса с раскрытием пятичленного кольца и сохранением двойных связей C=C.

Полимеризация норборнена в зависимости от используемых катализаторов может протекать по схемам (а) или (б) [1]. По схеме (а) она осуществляется под влиянием катализаторов метатезиса [2], а по схеме (б) – под влиянием катализаторов аддитивной полимеризации [3, 4].



Термодинамика полимеризации по схеме (а) и термодинамические свойства образующегося полимера изучены нами ранее [5]. Настоящая работа посвящена исследованию термодинамических параметров реакции полимеризации норборнена по схеме (б) и термодинамических свойств образующегося полимера, а также сравнению термодинамических характеристик реакций полимеризации норборнена в массе, протекающих по обеим схемам, и свойств образующихся полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы

Полинорборнен (**ПНБ-А**) получали аддитивной полимеризацией норборнена по методике [6]. Содержание углерода в образце (89.25%) соответствовало расчетному (89.30%), характеристическая вязкость $[\eta]$ ПНБ-А в хлорбензоле при 298.15 К составляла 0.2 дL/g. Строение полимера подтверждено методами ЯМР- (прибор “Bruker MSL-300”) и ИК-спектроскопии (“Specord M-82”); по данным рентгеноструктурного анализа (ДРОН-3) образец полимера аморфный.

Аппаратура и методика измерений

Для изучения температурной зависимости теплоемкости, температур и энталпий физических превращений использовали теплофизическую установку ТАУ-1 – адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика работы описаны в работе [7]. Погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах – в пределах 2%; при повышении температуры до 40 К она уменьшается до 0.5%, а в области 40–340 К она равна 0.2%.

Энергию сгорания ПНБ-А измеряли в изотермическом калориметре марки В-08, усовершенствованном в НИИХимии при Нижегородском государственном университете. Конструкция калориметра, методика работы, результаты калибровок и поверок описаны в работе [8]. Отметим лишь, что 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 погрешностью 0.017%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

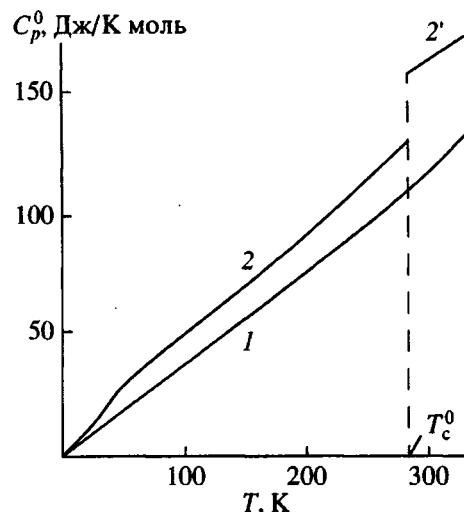
Теплоемкость ПНБ-А измерена в области 10–340 К. Масса образца, помещенного в калориметр, 0.2620×10^{-3} кг. Теплоемкость полимера составляла ~40% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. В 16 сериях, отражающих последовательность измерений, получено 107 экспериментальных значений C_p^0 . Усреднение экспериментальных точек проводили на ЭВМ. Среднеквадратичное отклонение C_p^0 от соответствующей усредняющей кривой $C_p^0 = f(T)$ составляло $\pm 0.5\%$ в интервале 10–60 К и $\pm 0.06\%$ в области 60–340 К. Усредненные значения C_p^0 в исследованном интервале температур приведены на рисунке. Видно, что во всей изученной области температур теплоемкость полимера плавно увеличивается.

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций (табл. 1) температурную зависимость теплоемкости ПНБ-А экстраполировали от 10 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T), \quad (1)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, а $n = 1$ и $\theta_D = 42.58$ – специально подобранные параметры. С этими параметрами уравнение (1) описывает экспериментальные значения теплоемкости полимера в интервале 10–15 К с погрешностью $\pm 1.8\%$. При расчете функций принимали, что при $T < 10$ К уравнение (1) воспроизводит значения C_p^0 с той же точностью. Расчет энталпий $H^0(T) - H^0(0)$ и энтропий $S^0(T)$ выполнен на ЭВМ численным интегрированием зависимостей $C_p^0 = f(T)$ и $C_p^0 = f(\ln T)$; функции Гиббса – по значениям энталпии и энтропии для соответствующих температур. При расчете $S^0(T)$ принимали, что нулевая

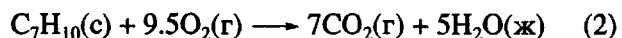


Теплоемкость ПНБ-А в стеклообразном (1) и ПНБ-М стеклообразном (2) и высокоэластическом (2') состояниях.

энтропия $S^0(0)$ стеклообразного ПНБ-А равна нулевой энтропии полинорборнена, полученного с использованием катализатора метатезиса (ПНБ-М), в том же физическом состоянии [5].

Энталпии сгорания и термохимические параметры образования

Проведено шесть опытов по определению энталпии сгорания ПНБ-А. Его сжигали в смеси с бензойной кислотой в соотношении 1 : 1, масса полимера в отдельных опытах составляла $(0.3052 - 0.3327) \times 10^{-3}$ кг; количество энергии, выделившееся в опытах по сжиганию, было 26.2326–28.0954 кДж; отношение масс CO_2 , найденных в продуктах сгорания и вычисленных по уравнению сгорания, равно 99.95%. При последующих расчетах принимали, что сгорание полимера было полным и соответствовало уравнению



В скобках указаны физические состояния реагентов: с – стеклообразное, ж – жидкое, г – газообразное. Среднее значение энергии сгорания ΔU_c в расчете на 1 моль повторяющегося звена ПНБ-А при $p = 3 \times 10^3$ кПа найдено равным -4103.2 ± 2.1 кДж/моль. При расчете энергии сгорания вносили обычные термохимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества, образование раствора HNO_3 и другие. При стандартном давлении $\Delta U_c^0 = -4101.6 \pm 2.1$ кДж/моль. По значению ΔU_c^0 вычисляли стандартную энталпию сгорания ПНБ-А $\Delta H_c^0 = -4107.4 \pm 2.1$ кДж/моль.

Таблица 1. Термодинамические функции стеклообразного ПНБ-А при $p = 101.325$ кПа

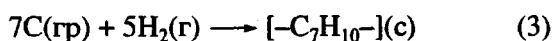
T, K	$C_p^0, \text{Дж}/\text{К моль}$	$H^0(T) - H^0(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^0(T), \text{Дж}/\text{К моль}$	$-[G^0(T) - G^0(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
0	0	0	7.0	0
5	0.3999	0.000520	7.1	0.00351
10	2.241	0.00688	7.9	0.0725
15	4.463	0.02376	9.3	0.1154
20	6.798	0.05190	10.9	0.1657
25	9.173	0.09188	12.7	0.2244
30	11.53	0.1436	14.5	0.2923
40	16.24	0.2829	18.5	0.4575
50	20.35	0.4663	23.6	0.7127
100	39.62	1.966	42.6	1.294
150	56.82	4.350	61.7	4.905
200	74.66	7.630	80.5	8.460
250	94.26	11.86	99.2	12.95
298.15	117.3	16.93	117.7	18.16
300	118.2	17.15	118.5	18.40
330	133.5	20.92	130.4	22.11

Таблица 2. Термодинамические параметры полимеризации норборнена в массе по схемам (а) и (б); $p = 101.325$ кПа

T, K	Физическое состояние*			$-\Delta H_n^0, \text{кДж}/\text{моль}$		$-\Delta S_n^0, \text{Дж}/\text{К моль}$		$-\Delta G_n^0, \text{кДж}/\text{моль}$	
	мономер	ПНБ-А	ПНБ-М	ПНБ-А	ПНБ-М	ПНБ-А	ПНБ-М	ПНБ-А	ПНБ-М
0	кII	с	с	119	56	-7	-7	119	56
100	кII	с	с	120	56	18	5	118	56
200	кI	с	с	128	63	73	50	113	52
298.15	кI	с	в. э	130	62	81	50	106	47
330	кI	с	в. э	134	65	94	58	103	46

* кII, кI – кристаллическое (две различные модификации НБ), с – стеклообразное, в. э – высокоэластичное.

Исходя из полученного значения ΔH_c^0 и данных табл. 2, рассчитали энталпию ΔH_f^0 , энтропию ΔS_f^0 и функцию Гиббса ΔG_f^0 образования стеклообразного ПНБ-А из простых веществ при $T = 298.15$ и $p = 101.325$ кПа: $\Delta H_f^0 = -76.1$ кДж/моль, $\Delta S_f^0 = -575.1 \pm 1$ Дж/К моль, $\Delta G_f^0 = 95.4 \pm 3$ кДж/моль. Указанные значения величин соответствуют процессу



Необходимые для расчетов значения энталпий образования жидкой воды, газообразного диоксида углерода, а также энтропии углерода в форме графита ($\text{C}(\text{гр})$), $\text{H}_2(\text{г})$ при указанных температуре и давлении взяты из работы [9].

Термодинамические параметры полимеризации

В табл. 2 приведены энталпии ΔH_n^0 , энтропия ΔS_n^0 и функция Гиббса ΔG_n^0 полимеризации норборнена в массе при стандартном давлении ($p = 101.325$ кПа).

Энталпию процесса при 298.15 К рассчитывали по энталпиям образования мономера [10] и полимера (табл. 1), при других температурах – по формуле Кирхгоффа. Энтропию процесса вычисляли по абсолютным значениям энтропий полимера (табл. 1) и мономера [5]. Функцию Гиббса полимеризации ΔG_n^0 рассчитывали по значениям энталпии и энтропии процесса. Видно, что стандартные значения функции Гиббса ΔG_n^0 реакции полимеризации норборнена по схеме б во всей исследованной области температур отрицательны.

Это означает, что равновесие процесса практически полностью смещено в сторону образования ПНБ-А. Так как $\Delta H_{\text{п}}^0$ и $\Delta S_{\text{п}}^0$ отрицательны, рассматриваемый процесс имеет верхнюю предельную температуру. Однако ее по значениям $\Delta H_{\text{п}}^0$ и $\Delta S_{\text{п}}^0$ при 330 К по методу Дейтона [11] приводит к значению $T_b^0 \approx 1400$ К. Ясно, что T_b^0 значительно выше начала термической деструкции полимера, которая по данным работы [3], происходит уже при температуре 580 К.

Сравнение термодинамических характеристик ПНБ-А и ПНБ-М и термодинамических параметров реакций и их получения

На рисунке приведены усредненные значения теплопемкости ПНБ-А и ПНБ-М. Видно, что теплопемкость стеклообразного ПНБ-А (кривая 1) в области 0–280 К всюду ниже, чем ПНБ-М (кривая 2) в том же физическом состоянии: в интервале 10–80 К на 40–30%, а в интервале 80–280 К на 30–20%. Это связано с большей жесткостью макромолекул ПНБ-А по сравнению с макромолекулами ПНБ-М, обусловленной, по-видимому, стерическими взаимодействиями в ПНБ-А. По той же причине, вероятно, ПНБ-А не расстекловывается при нагревании вплоть до температуры начала термического разложения; в то же время ПНБ-М расстекловывается в области 260–300 К и при комнатной температуре представляет собой каучукоподобное вещество.

Термодинамические параметры полимеризации норборнена по схемам (а) и (б) приведены в табл. 2. Энталпия полимеризации НБ по схеме а определяется в основном энергией напряжения цикла $E_{\text{п}}$, высвобождающейся при раскрытии пятичленного кольца, содержащего C=C-связь: $E_{\text{п}} = 99$ кДж/моль по данным работы [12]. Энталпия полимеризации по схеме (б) определяется различием энергий разрывающейся связи C=C и образующихся двух связей C–C, как при аддитивной полимеризации любых мономеров по кратным связям C=C [13]. Энтропии полимеризации определяются разницей абсолютных значений энтропий полимеров, а так как мономер, участвующий в обеих реакциях, один и тот же, различие в энтропиях полимеризации определяется различием абсолютных энтропий ПНБ-А и ПНБ-М. Функция Гиббса процесса получения ПНБ-А во всей области температур более отрицательная величина, чем для процесса получения ПНБ-М, что связано с различием энталпий и энтропий полимеризации норборнена по схемам (а) и (б). В табл. 3 приведены термодинамические параметры изомеризации ПНБ-М в ПНБ-А. Результаты показывают, что принципиально возможно самопроиз-

Таблица 3. Термодинамические параметры изомеризации ПНБ-М в ПНБ-А; $p = 101.325$ кПа

$T, \text{К}$	Физическое состояние реагентов	$-\Delta H_{\text{из}}^0, \text{кДж/моль}$	$-\Delta S_{\text{из}}^0, \text{Дж/К моль}$	$-\Delta G_{\text{из}}^0, \text{кДж/моль}$
0	с; с	63	0	63
100	с; с	64	13	63
200	с; с	65	23	61
298.15	в. э; с	68	32	58
330	в. э; с	69	36	57

вольное превращение ПНБ-М в ПНБ-А, однако по кинетическим причинам такое превращение не происходит.

В заключение отметим, что процесс изомеризации ПНБ-М в ПНБ-А сопровождается разрывом связей C=C в исходном полимере и образованием связей C–C в ПНБ-А при возникновении циклопентанового кольца. Известно, что замена связи C=C на две связи C–C сопровождается выделением энергии ~88 кДж/моль [11], а образование пятичленного углеводородного цикла – затратой энергии, равной приблизительно энергии напряжения циклопентана 27 кДж/моль [14]. Алгебраическая сумма указанных значений 61 кДж/моль, что составляет основную часть экспериментально полученных значений энталпий изомеризации (табл. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1712.
- Ivin K.J. // Olefin Metathesis. London: Acad. Press, 1983. P. 249.
- Seehof N., Mehler C., Breunig S., Risse W. // J. Mol. Catal. 1992. V. 76. № 1/3. P. 219.
- Cherdron H., Breckner M.-J., Osan F. // Angew. Makromol. Chem. 1994. B. 223. S. 121.
- Lebedev B., Smirnova N., Kiparisova Y., Makovetskii K. // Makromol. Chem. Phys. 1992. B. 193. S. 1399.
- Маковецкий К.Л., Горбачева Л.И., Голенко Т.Г., Островская И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1996. № 3. С. 435.
- Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шиба-кин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
- Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. // Термохимия. М.: МГУ. 1986. Т. 22. С. 63.
- Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1965–1972. Вып. 1–6.
- Steele W.V. // J. Chem. Thermodyn. 1978. V. 10. № 10. P. 919.

11. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1989. С. 34.
12. Jenner G., Kellon M., Papadopoulos M. // Angew. Chem. 1982. B. 94. S. 39.
13. Мортимер К. Теплоты реакций и прочность связи. М.: Мир, 1964.
14. Савада Х. Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979. С. 118.

Thermodynamic Properties (at 0–340 K) of Polynorbornene Prepared with the Catalysts of Addition Polymerization

N. N. Smirnova*, B. V. Lebedev*, E. G. Kiparisova*,
K. L. Makovetskii**, and T. G. Golenko**

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

**Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract—Calorimetry was used to measure the heat capacity at 10–340 K and the heat of combustion at 298.15 K for polynorbornene prepared by norbornene polymerization with scission of the double bond in the five-membered ring. Thermodynamic functions $H^0(T)$ – $H^0(0)$, $S^0(T)$, and $G^0(T)$ – $H^0(0)$ at 0–340 K, the enthalpy of combustion ΔH_c^0 , and thermochemical parameters of formation ΔH_f^0 , ΔS_f^0 , and ΔG_f^0 were calculated from the experimental data. These results, in turn, were used to calculate the enthalpy $\Delta H_p^0(T)$, entropy $\Delta S_p^0(T)$, and the Gibbs function $\Delta G_p^0(T)$ for bulk polymerization of norbornene at 0–340 K. The upper limiting temperature of the polymerization T_{up}^0 was also estimated. The results are compared with the corresponding data for polynorbornene prepared by norbornene polymerization with the catalysts of metathesis, when the polymerization takes place by the opening of the five-membered ring, whereas the C=C double bond remains intact.