

УДК 541.64.536.7.547.592.3

ТЕРМОДИНАМИКА ЭНДО- И ЭКЗОДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА, РЕАКЦИЙ ИХ МЕТАТЕЗИСНОЙ И АДДИТИВНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ¹

© 1997 г. Н. Н. Смирнова*, Б. В. Лебедев*, Е. Г. Кипарисова*,
К. Л. Маковецкий**, И. Я. Островская**

*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 10.12.96 г.

Принята в печать 19.03.97 г.

Методами точной калориметрии изучены температурные зависимости теплоемкости экзо-дициклоpentадиена, а также полимеров экзо- и эндо-дициклоpentадиенов, полученных полимеризацией соответствующих изомеров под влиянием катализаторов метатезисной и аддитивной полимеризации в области 6–500 К; измерены энергии сгорания указанных соединений при 298.15 К и стандартном давлении. По полученным экспериментальным данным вычислены их термодинамические функции $H^\circ(T)$ – $H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T)$ – $H^\circ(0)$ для области 0–500 К, энталпии сгорания ΔH_c° и термохимические параметры образования ΔH_f° , ΔS_f° , ΔG_f° . Результаты расчетов использованы для вычисления энталпий $\Delta H_n^\circ(T)$, энтропий $\Delta S_n^\circ(T)$ и функций Гиббса $\Delta G_n^\circ(T)$ полимеризации экзо- и эндо-дициклоpentадиенов в массе по метатезисному и аддитивному механизмам для области 0–320 К и оценены верхние предельные температуры реакций полимеризации.

ВВЕДЕНИЕ

Дицикlopentadien (ДЦПД) существует в виде двух конформационных изомеров эндо- и экзоформ. Обе формы ДЦПД способны полимеризоваться под влиянием катализаторов метатезиса и аддитивной полимеризации [1] с образованием соответствующих изомерных полимеров: метатезисных поли-эндо-ДЦПД (ПДЦПД-М) и поли-экзо-ДЦПД (ПДЦПД-М) с двойными связями в основной цепи или аддитивных полимеров соответственно ПДЦПД-А и ПДЦПД-АП, содержащих двойные связи только в боковых цикlopentеновых кольцах. В работе исследованы характеристики только одного из них – аддитивного полимера, полученного из экзо-формы ДЦПД, который обозначен как ПДЦПД-А (см. схему).

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение термодинамических свойств изомерных ДЦПД и их полимеров, термодинамических параметров реакций полимеризации и изомерных превращений в широком интервале температур при стандартном давлении.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 93-03-18104, 96-03-40012, 96-07-89026).

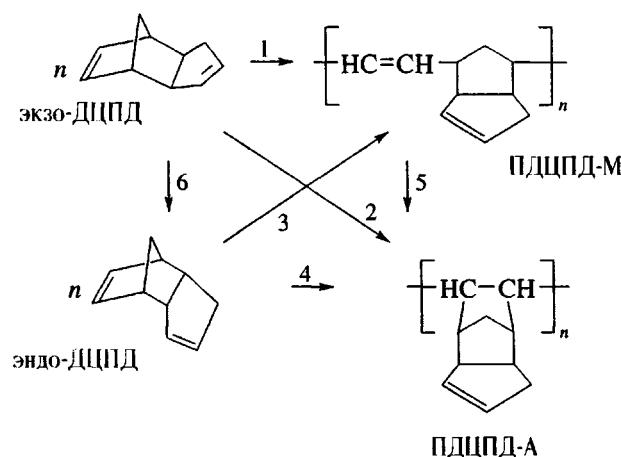
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы

Образцы для термодинамических исследований приготовлены в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН. Эндо-ДЦПД (чистота >98%) Ангарского нефтехимического комбината после сушки окисью алюминия, дополнительно подвергали вакуумной перегонке над полистириллитием. Экзо-ДЦПД, синтезированный из эндо-изомера по методике [2], содержал (по калориметрическим и хроматографическим данным) около 1.5% эндо-ДЦПД. Это заметно не повлияло на термодинамические свойства основного компонента (экзо-ДЦПД), что выяснилось при внесении соответствующих поправок (термодинамические свойства эндо-ДЦПД были изучены ранее и опубликованы в работе [3]).

Полностью растворимые, несшитые метатезисные полимеры эндо- и экзо-ДЦПД [4] получали полимеризацией на каталитической системе WCl_6 –фенилацетилен. Методика полимеризации экзо-ДЦПД с образованием ПДЦПД-А описана в работе [5]; эндо-изомер в тех же условиях малоактивен и дает только олигомерные продукты.

Элементный состав образцов полимеров соответствовал расчетному. Полимеры имели



Схема

следующие значения характеристической вязкости (толуол, 298 К): 1.55 дл/г для ПДЦПД-МI, 1.58 дл/г для ПДЦПД-МII и 4.4 дл/г для ПДЦПД-А. Строение полимеров подтверждено методами ЯМР (прибор "Bruker MSL-300") и ИК-спектроскопии (прибор "Specord M-82"). Метатезисные ПДЦПД содержали более 60% *цис*-звеньев. По данным РСА (прибор ДРОН-3) все образцы изученных полимеров аморфны.

Apparatura и методика измерений

Для изучения температурной зависимости теплоемкости, температур и энталпий физических превращений в области 8–340 К использовали теплофизическую установку ТАУ-1 – адиабатический вакуумный калориметр [6], а в области 220–640 К – термоаналитический комплекс АДКТМ – динамический калориметр, работающий по принципу тройного теплового моста [7]. Конструкция ТАУ-1 и методика работы описаны в публикации [6]. Погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах – в пределах 2%; при повышении температуры до 40 К она уменьшается до 0.4 и до 0.2% в области 40–340 К [6]. Конструкция АДКТМ и методика измерений опубликованы в работе [8]. Погрешность измерения C_p° от 1 до 4%. Однако, поскольку в интервале 220–340 К теплоемкость веществ измеряется в адиабатическом вакуумном и в динамическом калориметрах и условия измерения C_p° в динамическом калориметре подбираются так, чтобы результаты на обоих калориметрах совпадали, полагаем, что погрешность измеренной C_p° в АДКТМ при $T > 340$ К составляет 0.5–1.5%.

Энергии сгорания ДЦПД, ПДЦПД-МI и ПДЦПД-А измеряли в калориметре марки В-08 с изотермической оболочкой и статической бом-

бой, усовершенствованном в НИИ химии при Нижегородском государственном университете. Конструкция калориметра, методика работы, результаты калибровок и поверок описаны в работе [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

Теплоемкость экзо-ДЦПД измерена в области 4–340 К, ПДЦПД-МI – 5–500 К, ПДЦПД-МII – 5–340 К, ПДЦПД-А – 4–500 К. Масса образцов, помещенных в калориметрическую ампулу адиабатического калориметра, составляла 0.8793×10^3 , 0.2025×10^{-3} , 0.1833×10^{-3} и 0.2636×10^{-3} кг соответственно, а в ампулу динамического калориметра – 0.3728×10^{-3} кг ПДЦПД-МI и 0.3475×10^{-3} кг ПДЦПД-А. Теплоемкость образцов в обоих калориметрах составляла от 50 до 70% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. Для экзо-ДЦПД в 20 сериях измерений получено 189 экспериментальных значений теплоемкости, для ПДЦПД-МI в 12 сериях 111, для ПДЦПД-МII в 10 сериях – 92, для ПДЦПД-А в 11 сериях – 105 значений C_p° .

Усреднение экспериментальных точек проводили на ЭВМ. Среднеквадратичные отклонения C_p° от соответствующих усредняющих кривых $C_p^\circ = f(T)$ составили ± 0.5 – 0.7% в интервале 4–50 К и $\pm 0.1\%$ в области 50–340 К.

Экспериментальные значения C_p° и усредняющие кривые $C_p^\circ = f(T)$ экзо-ДЦПД представлены на рис. 1. При охлаждении мономера от комнатной температуры до исходной температуры измерений он переохлаждался и стекловался, при измерении теплоемкости его в стеклообразном состоянии (рис. 1, участок АБ) – расстеклевывался в

интервале 110–130 К (участок *БЗ*), при температуре на 20 К выше температуры стеклования T_c° – самопроизвольно быстро кристаллизовался, после чего его теплоемкость описывалась уже кривой *АН*. Оказалось, что C_p° мономера в стеклообразном состоянии практически всюду на 2–3% выше, чем в кристаллическом. В интервале 170–185 К происходило плавление мономера. Теплоемкость жидкости плавно увеличивалась с ростом температуры.

Теплоемкость ПДЦПД-МІ (рис. 2) в интервале 0–300 К растет с температурой (участок *АВ*); сравнительно резкое увеличение ее в интервале 300–350 К связано с расстеклованием, после чего при $T \sim 350$ К начинается падение теплоемкости из-за экзотермического процесса (по-видимому, сшивки макромолекул по связям $C=C$), протекающего в интервале 350–460 К (кривая *ДНЖ*). Энталпия этого процесса, вычисленная нами графически, составляет ~ 10 кДж/моль, что по грубой оценке соответствует образованию сшивок за счет раскрытия ~ 15 мол. % связей $C=C$ в расчете на 1 моль повторяющихся мономерных звеньев. В дальнейшем при охлаждении образца от $T \sim 500$ до 320 К и последующем измерении теплоемкости, она меняется в соответствии с кривой *МПОЛ*, причем температура стеклования исходного образца T_{c1}° оказалась на 40 К ниже, чем T_{c2}° сшитого.

На рис. 3 представлены экспериментальные значения C_p° и слаженные кривые ПДЦПД-МІ (участок *АБВГ*) и ПДЦПД-А (участок *АДЖ*). Расстеклование ПДЦПД-МІ происходит в интервале 290–305 К. Оно не завершается из-за начиавшегося процесса сшивания макромолекул по связям $C=C$ при 310 К, как и у ПДЦПД-МІ (рис. 2). Сравнение теплоемкости ПДЦПД-МІ и ПДЦПД-МІІ показало, что она практически одинакова в пределах погрешностей измерений C_p° . Теплоемкость ПДЦПД-А плавно увеличивается с повышением температуры. В интервале 250–320 К наблюдается несколько более быстрый рост C_p° , что возможно связано с расстеклованием некоторых фрагментов макромолекул; $T_c^\circ = 295$ К. При температуре около 500 К начиналось термическое разложение полимера (рис. 3, кривая *ДЖ*).

Термодинамические параметры плавления, определение чистоты

Термодинамически равновесная температура плавления эндо-ДЦПД 100%-ной чистоты $T_{pl}^\circ = 189.76 \pm 0.05$ К определена графически по экспериментально измеренной зависимости равновесных температур тройных точек T_F^s от доли

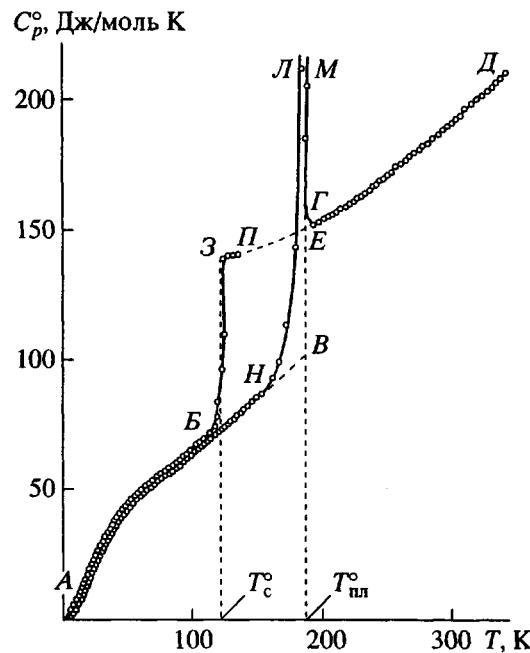


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости эндо-ДЦПД: *АВ* – кристаллический, *ЕД* – жидкий, *АБ* – стеклообразный, *ЗГ* – переохлажденный жидкий, *НЛМГ* – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления.

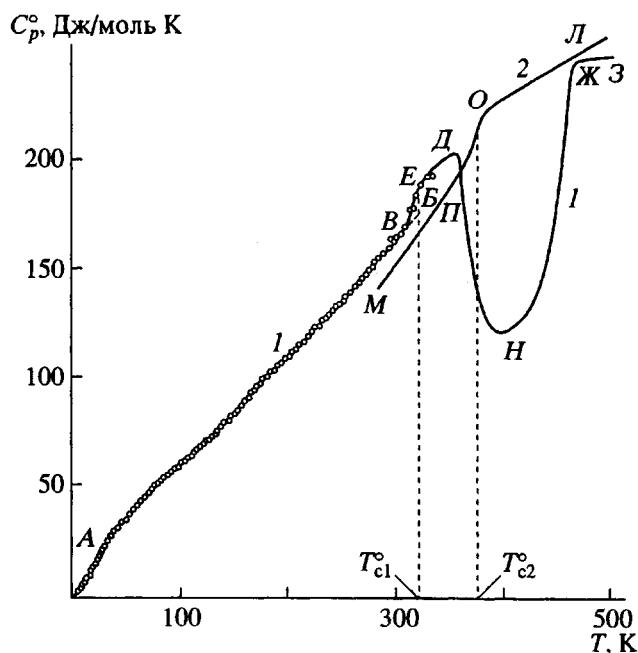


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости ПДЦПД-МІ: *1* – исходный образец, *АБ* – стеклообразный, *ВЕ* – в интервале стеклования, *ДНЖ* – кажущаяся теплоемкость в интервале реакции сшивания макромолекул по связям $C=C$, *ЖЗ* – после сшивания по связям $C=C$; *2* – теплоемкость образца полимера после прогрева исходного до 500 К и охлажденного до 300 К, *МП* – стеклообразный, *ОЛ* – высокозластичный, *ПО* – в интервале расстеклования.

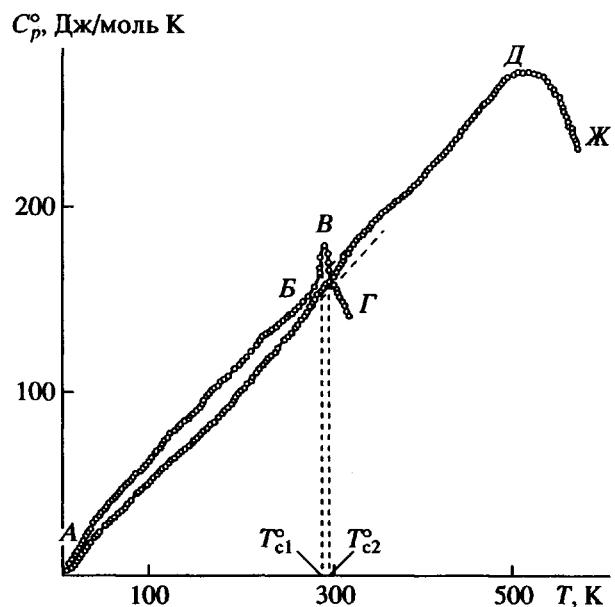


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости ПДЦПД-А (ДЖ) и ПДЦПД-МП (АБВГ).

расплава F^{-1} по методу Россини [10]. Зависимость T_F^s от F^{-1} представляет собой прямую линию, хорошо описывающую уравнением (1)

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

где T_0^s и T_1^s – температура тройных точек экзо-ДЦПД 100%-ной чистоты и исследуемого образца. Она получена экстраполяцией зависимости $T_F^s - F^{-1}$ до $F^{-1} = 0$ и $F^{-1} = 1$ соответственно; T_F^s измерены при долях расплава F от 0.2117 до 0.8237 в соответствии с рекомендациями, опубликованными в работе [11]. Экспериментальные точки T_F^s отклоняются от прямой не более, чем на ± 0.1 К. Значения T_0^s и T_1^s приняты равными термодинамически равновесным температурам плавления мономера 100%-ной чистоты и изученного образца, содержащего примеси. Расчет суммарного содержания примесей $x_2 = 1.54$ мол. % выполнен по уравнению

$$-\ln(1 - x_2) = A\Delta T_{\text{пл}}^o(1 + B\Delta T_{\text{пл}}^o), \quad (2)$$

где $A = \Delta H_{\text{пл}}^o / R(T_{\text{пл}}^o)^2 = 0.02425 \text{ К}^{-1}$, $B = \{(T_{\text{пл}}^o)^{-1} - \Delta C_p^o(T_{\text{пл}}^o)/2\Delta H_{\text{пл}}^o\} = 0.00187 \text{ К}^{-1}$ – первая и вторая криоскопические константы; $\Delta C_p^o = 48.4 \text{ Дж/моль К}$ – увеличение теплоемкости мономера при переходе его из кристаллического в жидкое состояние при $T_{\text{пл}}^o$ (отрезок ВЕ на рис. 1);

R – универсальная газовая постоянная. Энталпия плавления мономера $\Delta H_{\text{пл}}^o = 7.11 \pm 0.18 \text{ кДж/моль}$ измерена методом непрерывного ввода энергии [12]. Энтропия плавления $\Delta S_{\text{пл}}^o = 37.46 \text{ Дж/моль К}$ вычислена по значениям энталпии и температуры плавления.

Параметры стеклования и стеклообразного состояния

Температуру стеклования экзо-ДЦПД ($122 \pm 1 \text{ К}$), ПДЦПД-МП ($322 \pm 2 \text{ К}$), частично сшитого ПДЦПД-МП ($380 \pm 2 \text{ К}$), ПДЦПД-МП ($290 \pm 2 \text{ К}$), ПДЦПД-А ($295 \pm 2 \text{ К}$) определяли графически по зависимости энтропий мономера и полимеров от температуры по методу Alford и Dole [13]. ПДЦПД-МП, полученный из эндо-ДЦПД, имеет температуру стеклования на 30 К больше, чем ПДЦПД-МП, полученный из экзо-ДЦПД. Интересно, что как и в случае других полимеров с различной микроструктурой цепей (изотактический и синдиотактический полиметилметакрилаты [14] и ПС [15]), влияние микроструктуры проявляется в различии температур физических превращений (стеклования, плавления) и практически не влияет на теплоемкость изомеров. Увеличение C_p^o при расстекловании экзо-ДЦПД $\Delta C_p^o(T_c^o) = 65 \text{ Дж/моль К}$, ПДЦПД-МП – 40 Дж/моль К (рис. 2, участок БЕ), ПДЦПД-МП ~ 25 Дж/моль К (рис. 3, участок БВ). Различие значений этих величин у ПДЦПД-МП и ПДЦПД-МП связано, по-видимому, с незавершенностью процесса расстеклования в случае ПДЦПД-МП (участок БВ). В дальнейшем при оценке конфигурационных энтропий полимеров использовали значение $\Delta C_p^o(T_c^o)$ для ПДЦПД-МП. Разность нулевых энталпий стеклообразного и кристаллического экзо-ДЦПД $H_c^o(0) - H_k^o(0) = 3.14 \text{ кДж/моль}$ и энтропия стеклообразного мономера $S_c^o(0) = 8.5 \text{ Дж/моль К}$ вычислены по уравнениям [12]

$$H_c^o(0) - H_k^o(0) = \int_0^{T_{\text{пл}}^o} \left\{ C_p^o(k) - C_p^o(a) \right\} dT + \Delta H_{\text{пл}}^o \quad (3)$$

$$S_c^o(0) = \int_0^{T_{\text{пл}}^o} \left\{ C_p^o(k) - C_p^o(a) \right\} d \ln T + \Delta S_{\text{пл}}^o, \quad (4)$$

где $C_p^o(k)$ и $C_p^o(a)$ – температурные зависимости C_p^o кристаллического и аморфного экзо-ДЦПД между 0 и $T_{\text{пл}}^o$ (рис. 1, участки АВ и АБЗЕ).

Таблица 1. Термодинамические функции эндо-ДЦПД, экзо-ДЦПД, ПДЦПД-М и ПДЦПД-А при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа

Вещество	Физическое состояние вещества*	C_p° , Дж/моль К	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/моль К	$[-G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
эндо-ДЦПД [3]	кI	188.7	36.88	230.1	31.72
экзо-ДЦПД	ж	192.2	36.58	232.2	32.66
ПДЦПД-М	с	163.6	24.85	178.8	28.37
ПДЦПД-А	с	158.1	22.14	152.9	23.45

* к – кристаллическое состояние, ж – жидкое, с – стеклообразное.

Таблица 2. Энтальпии сгорания ΔH_c° , энтальпии ΔH_f° , энтропии ΔS_f° и функции Гиббса ΔG_f° образования эндо-ДЦПД, экзо-ДЦПД, ПДЦПД-М и ПДЦПД-А при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа

Вещество	Физическое состояние вещества	$-\Delta H_c^\circ$	ΔH_f°	$-\Delta S_f^\circ$, Дж/моль К	ΔG_f° , кДж/моль
		кДж/моль			
эндо-ДЦПД [3]	кI	5791.9 ± 3.2	141.84 ± 3.2	610.5 ± 1.2	323.86 ± 3.5
экзо-ДЦПД	ж	5790.2 ± 3.3	140.1 ± 3.3	608.3 ± 1.2	321.5 ± 3.5
ПДЦПД-М	с	5710.3 ± 3.8	60.17 ± 3.8	661.7 ± 1.2	257.5 ± 4.0
ПДЦПД-А	с	5691.9 ± 4.1	41.8 ± 4.1	687.6 ± 1.2	205.05 ± 4.3

Оценку конфигурационных энтропий полимеров S_k° проводили по формуле, предложенной в работе [16]:

$$S_k^\circ = \int_{T_2^\circ}^{T_c^\circ} \Delta C_p^\circ(T) d\ln T \quad (5)$$

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций температурные зависимости экзо-ДЦПД, ПДЦПД-М, ПДЦПД-МII и ПДЦПД-А экстраполировали от 5 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

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

где D – символ функции Дебая, а n и θ_D – специально подобранные параметры. Для экзо-ДЦПД в кристаллическом состоянии $n = 6$, $\theta_D = 106.67$ К, в стеклообразном состоянии $n = 3$, $\theta_D = 74.18$ К, ПДЦПД-МI и ПДЦПД-МII $n = 2$, $\theta_D = 63.70$ К, ПДЦПД-А $n = 1$, $\theta_D = 55.30$ К. Результаты последующих расчетов функций для ПДЦПД-МI и ПДЦПД-МII одинаковы при $T < T_c^\circ$, так как в этой области температур их теплоемкости равны. С подобранными параметрами уравнение (6) описывает экспериментальные значения теплоемкости экзо-ДЦПД в интервале 6–11 К с погрешностью $\pm 2.5\%$, ПДЦПД-МI и ПДЦПД-МII в диапазоне 7–13 К $\pm 1.5\%$, ПДЦПД-А в области 7–13 К $\pm 3.0\%$. При расчете функций принимали, что уравнение (6) воспроизводит теплоемкость моно-

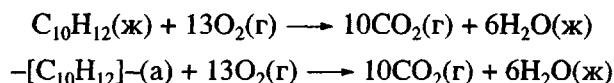
мера и полимеров в интервале от 0 до 5–7 К с той же погрешностью. При расчете абсолютных значений энтропий полимеров принимали численные значения и S_k° , равными нулевой энтропии ПДЦПД-МI. Поскольку при $T < T_c^\circ$ C_p° обоих полимеров (ПДЦПД-МI и ПДЦПД-МII) одинаковы, значения энтропий и других функций (табл. 1) относятся к обоим этим полимерам, которые обозначены здесь и далее как ПДЦПД-М.

Энтальпии сгорания и термохимические параметры образования

В табл. 2 представлены энтальпии сгорания и термохимические параметры образования изученных соединений.

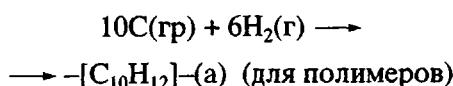
Экзо-ДЦПД сжигали в ПЭ-пакетах, ПДЦПД-МI и ПДЦПД-А – в парафине. Энергии сгорания экзо-ДЦПД измеряли в 7 опытах, ПДЦПД-МI в 6, ПДЦПД-А – в 7. Энергия сгорания ПЭ получена предварительно по результатам 8 опытов ($\Delta U_c = -1303.8 \pm 0.3$ кДж/моль в расчете на повторяющееся звено $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$), а парафина – по результатам 10 опытов ($\Delta U_c = -46744 \pm 8$ Дж/г). Масса образцов, сжигаемых в опытах, составляла $(0.1109-0.2264) \times 10^{-3}$ кг для экзо-ДЦПД; $(0.1457-0.1713) \times 10^{-3}$ кг для ПДЦПД-МI и $(0.1473-0.1615) \times 10^{-3}$ кг для ПДЦПД-А; количество энергии, выделившейся в опытах, составляло 22039.7–27384.1 Дж для экзо-ДЦПД, 28182–29178 Дж для ПДЦПД-МI и 25602.1–28394.6 Дж для ПДЦПД-А. Все операции с веществами при подготовке опытов по сжиганию проводили в среде аргона, чтобы исключить

контакт образцов с кислородом и влагой воздуха. Отношения масс CO₂, найденных в продуктах сгорания и вычисленных по уравнениям сгорания экзо-ДЦПД, ПДЦПД-МІ и ПДЦПД-А, составили 99.69–100.0%, 98.85–100.0% и 99.37–99.55%. На основании полученных данных полагали, что сгорание было полным и соответствовало уравнениям



В скобках указаны физические состояния реагентов: ж – жидкий, г – газообразный, а – аморфный. Средние значения энергий сгорания ΔU_c при 3 × 10³ кПа оказались равными –5780.7 ± 3.3 кДж/моль для экзо-ДЦПД, –5720.2 ± 3.8 кДж/моль для ПДЦПД-МІ и –5681.2 ± 4.1 кДж/моль для ПДЦПД-А.

При расчете энергии сгорания при стандартном давлении ΔU_c⁰ вносили обычные термохимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества, ПЭ, парафина и образование раствора HNO₃. В результате получили ΔU_c⁰ = –5782.7 ± 3.3, –5722.8 ± 3.8, –5684.3 ± 4.1 кДж/моль для экзо-ДЦПД, ПДЦПД-МІ, ПДЦПД-А. По данным об энергиях сгорания ΔU_c⁰ вычислили энталпии сгорания ΔH_c⁰ веществ (табл. 2). Исходя из полученных значений ΔH_c⁰ и данных табл. 1 рассчитали энталпии ΔH_f⁰, энтропии ΔS_f⁰ и функции Гиббса ΔG_f⁰ образования для всех изученных соединений при 298.15 К и стандартном давлении. Полученные значения величин (табл. 2) соответствуют следующим процессам:



Необходимые для расчетов данные взяты из работы [17].

При вычислении энтропий образования использовали абсолютные значения энтропий мономеров и полимеров при тех же T и p. Функции Гиббса образования рассчитывали по значениям ΔH_f⁰ и ΔS_f⁰. Данные о ΔH_c⁰ и термохимических параметрах образования эндо-ДЦПД взяты из работы [3]. Методы расчетов подробно описаны, например, в работе [12].

Термодинамические характеристики реакций

Энталпии, энтропии и функции Гиббса реакций (1)–(5) (схема) приведены в табл. 3 и 4. Энталпии полимеризации ΔH_n⁰ и изомеризации

ΔH_{из}⁰ при 298.15 К и стандартном давлении рассчитывали по энталпиям образования реагентов (табл. 2), при других температурах – по формуле Кирхгоффа так же, как это описано нами, например, для норборнена в работе [18]. Энтропии тех же процессов ΔS_n⁰ и ΔS_{из}⁰ вычислили по абсолютным значениям энтропий участников реакций. Функции Гиббса ΔG_n⁰ и ΔG_{из}⁰ получили по значениям энталпий и энтропий для этих процессов.

В расчетах принимали, что энталпии сгорания и образования ПДЦПД-МІ и ПДЦПД-МІ одинаковы, как одинаковы и их энтропии образования. Поэтому термодинамические характеристики полимеризации эндо-ДЦПД и экзо-ДЦПД можно отнести к обоим изомерным полимерам, которые обозначены как ПДЦПД-М.

Результаты табл. 3 показывают, что равновесие мономер → полимер смешено в сторону образования полимеров: ΔG_n⁰ всюду отрицательна, причем численные значения ее таковы, что можно сделать вывод о практическом полном смещении указанного равновесия вправо. Энталпии и энтропии процессов всюду отрицательны, и это означает, что процессы (1)–(4) имеют верхние предельные температуры полимеризации T_в⁰. Графическая оценка T_в⁰ по пересечению графиков ΔH_n⁰ = f(T) и TΔS_n⁰ = f(T) приводит к следующим значениям: для процесса эндо-ДЦПД (ж) → → ПДЦПД-М(с) ~ 1217 К, эндо-ДЦПД (ж) → → ПДЦПД-А (с) ~ 1070, экзо-ДЦПД → → ПДЦПД-М (с) ~ 1240, экзо-ДЦПД (ж) → → ПДЦПД-А (с) ~ 1076. Ясно, что все они существенно выше температур начала термической деструкции реагентов.

Сравнение термодинамических свойств реагентов и характеристик процессов

Несмотря на одинаковый состав и небольшие различия в структуре экзо- и эндо-изомеров ДЦПД, их свойства все-таки существенно различаются. В изученной области температуры экзо-изомер существует в кристаллическом, стеклообразном и переохлажденном жидкоком состоянии, эндо-изомер – в кристаллическом (кристаллы кII), жидкокристаллическом (кристаллы кI) и жидкоком состояниях (рис. 1 и 4 соответственно). Теплоемкости экзо- и эндо-изомеров в кристаллическом состоянии сравнительно близки: при 30 К C_p⁰ экзо-изомера только на 0.4% меньше, чем у эндо-изомера. Однако различие увеличивается с ростом температуры и при 190 К составляет 4%; теплоемкость жидкостей различается на 6% в интервале 310–340 К, причем у эндо-изомера она также больше, чем у экзо-изомера.

5

Таблица 3. Энталпии ΔH_n° , энтропии ΔS_n° и функции Гиббса ΔG_n° процессов полимеризации 1–4 (схема)

<i>T</i> , К	Физическое состояние			$-\Delta H_n^\circ$, кДж/моль		$-\Delta S_n^\circ$, Дж/моль К		$-\Delta G_n^\circ$, кДж/моль	
	эндо-ДЦПД	ПДЦПД-М	ПДЦПД-А	эндо-ДЦПД → ПДЦПД-М	эндо-ДЦПД → ПДЦПД-А	эндо-ДЦПД → ПДЦПД-М	эндо-ДЦПД → ПДЦПД-А	эндо-ДЦПД → ПДЦПД-М	эндо-ДЦПД → ПДЦПД-А
ВЫСКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	кI	c	c	70	85	-10	-10	70	85
	кI	c	c	70	87	-1	14	70	85
	кI	c	c	71	88	1	23	70	83
	к	c	c	82	100	51	77	67	77
	ж	c	c	85	103	60	86	66	75
Серия А тром 39 № 8 1997	экзо-ДЦПД	ПДЦПД-М	ПДЦПД-А	экзо-ДЦПД → ПДЦПД-М	экзо-ДЦПД → ПДЦПД-А	экзо-ДЦПД → ПДЦПД-М	экзо-ДЦПД → ПДЦПД-А	экзо-ДЦПД → ПДЦПД-М	экзо-ДЦПД → ПДЦПД-А
	к	c	c	68	84	-10	-10	68	84
	с	c	c	71	87	-2	-2	71	87
	к	c	c	69	85	-3	12	69	84
	с	c	c	72	88	9	24	71	86
	ж	c	c	76	94	39	61	68	82
	ж	c	c	80	98	53	79	64	74
	ж	c	c	81	99	55	82	63	73

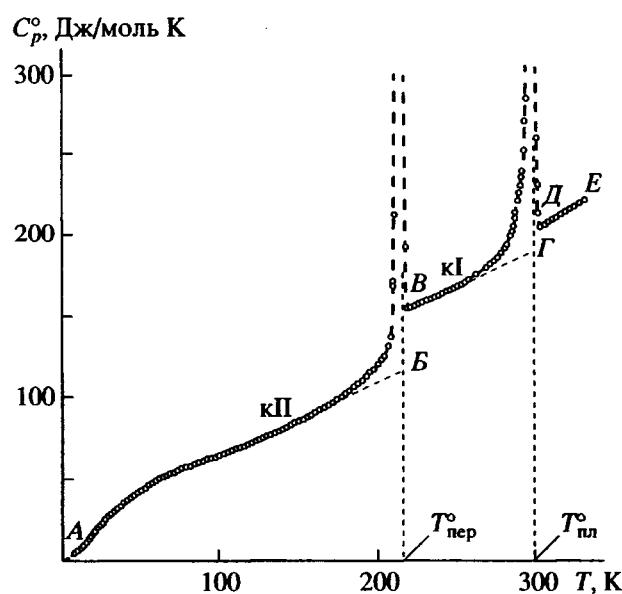


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости эндо-ДЦПД: AB — кристаллы $k\text{II}$, BG — кристаллы $k\text{I}$, DE — жидкость [3].

Переход из кристаллического в жидкое состояние при нагревании эндо-изомера происходит в два этапа: $k\text{II} \rightarrow k\text{I} \rightarrow \text{ж}$, эндо-изомера в один: $k \rightarrow \text{ж}$. Термодинамические характеристики их представлены в табл. 5. Согласно работе [19], переход $k\text{II} \rightarrow k\text{I}$ может рассматриваться как истинное плавление, и это, в частности, подтверждается близостью его термодинамических характеристик, особенно энталпии и энтропии, к соответствующим данным для плавления эндо-изомера.

Термохимические характеристики обоих изомеров (табл. 2) совпадают в пределах экспериментальных погрешностей их определения.

О различиях температур стеклования ПДЦПД-М и ПДЦПД-МП уже упоминалось вы-

ше. Интересно, что сшивание макромолекул ПДЦПД-М начинается также при более высокой температуре, чем ПДЦПД-МП (на ~20 К). Вероятно, в термодинамическом отношении аддитивные полимеры, полученные из экзо-ДЦПД и эндо-ДЦПД, имеют те же особенности, что и исходные мономеры: теплоемкости их близки, а температуры физических превращений различаются.

Теплоемкость полимеров ПДЦПД-А и ПДЦПД-М в стеклообразном состоянии (рис. 3) различаются от 35.5 до 15.5% в интервале 10–260 К, причем теплоемкость ПДЦПД-А всюду ниже. Это связано, по-видимому, с большей жесткостью макромолекул ПДЦПД-А по сравнению с макромолекулами ПДЦПД-М, обусловленной, вероятно, более сильными стерическими взаимодействиями в макромолекулах ПДЦПД-А.

Термодинамические параметры полимеризации экзо-ДЦПД и эндо-ДЦПД в ПДЦПД-М и ПДЦПД-А (реакции (1)–(4) на схеме, рис. 2) приведены в табл. 3. Энталпии полимеризации экзо-ДЦПД и эндо-ДЦПД в ПДЦПД-М определяются в основном энергией напряжения циклов, как и в случае полимеризации по метатезисному механизму других циклических соединений [12] при их полимеризации с раскрытием колец. Энталпии полимеризации по аддитивному механизму в свою очередь определяются различием энергий разрывающихся $C=C$ -связей и образующихся $C-C$ -связей. Функции Гиббса процесса получения ПДЦПД-А во всей области температур для обоих мономеров более отрицательные величины, чем для процесса получения ПДЦПД-М.

В табл. 4 приведены термодинамические параметры изомеризации ПДЦПД-М в ПДЦПД-А. Результаты показывают, что принципиально возможно самопроизвольное превращение ПДЦПД-М в ПДЦПД-А.

Таблица 4. Энталпия $\Delta H_{\text{из}}^{\circ}$, энтропия $\Delta S_{\text{из}}^{\circ}$ и функция Гиббса $\Delta G_{\text{из}}^{\circ}$ изомеризации ПДЦПД-М и ПДЦПД-А ($p = 1017325$ кПа)

$T, \text{К}$	Физическое состояние реагентов	$-\Delta H_{\text{из}}^{\circ}, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta S_{\text{из}}^{\circ}, \text{ Дж/моль К}$	$-\Delta G_{\text{из}}^{\circ}, \text{ кДж/моль}$
0	c; c	15	0	15
100	c; c	16	15	15
200	c; c	17	22	13
298.15	c; c	18	25	11
320	c; c	19	26	10

Таблица 5. Термодинамические параметры фазовых переходов в эндо-ДЦПД и экзо-ДЦПД ($p = 101.325$ кПа)

Вещество	Переход	$T_{\text{пер}}^{\circ}, \text{ К}$	$\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}, \text{ кДж/моль}$	$\Delta S_{\text{пер}}^{\circ}, \text{ Дж/моль К}$	$\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пер}}^{\circ}), \text{ Дж/моль К}$
эндо-ДЦПД [3]	$k\text{II} \rightarrow k\text{I}$	216.05 ± 0.05	8.04 ± 0.20	40.1 ± 0.5	35.2 ± 0.5
экзо-ДЦПД	$k\text{I} \rightarrow \text{ж}$	304.7 ± 0.1	1.79 ± 0.10	6.1 ± 0.5	15.8 ± 0.5
	$k \rightarrow \text{ж}$	189.76 ± 0.09	7.108 ± 0.206	37.5 ± 0.5	48.4 ± 0.5

Сравнивая термодинамические параметры реакций (1), (3) и (2), (4), можно отметить, что энталпии, энтропии и функции Гиббса при синтезе аддитивных полидициклопентадиенов существенно более отрицательны, чем при получении из тех же мономеров метатезисных полимеров. Особенно наглядно эта разница проявляется при рассмотрении изомеризации ПДЦПД-М в ПДЦПД-А (процесс (5) на схеме; табл. 4). Термодинамические параметры его представляют собой в данном случае различие энталпий, энтропий и функций Гиббса полимеризации дициклопентадиена в аддитивный и метатезисный полимеры. Ясно, что энталпии полимеризации процессов (1), (3) определяются в основном энергией напряжения раскрывающегося пятичленного кольца, а процессов (2), (4) – заменой связи C=C на две связи C–C, что сопровождается выигрышем энергии на ~88 кДж/моль [20].

Отметим, что в работе [21] по термодинамике аддитивной и метатезисной полимеризации норборнена мы наблюдали похожие закономерности. Там же нами приведена более подробная их интерпретация.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1712.
2. Nelson G.N., Kuo Ch.L. // Synthesis. 1975. № 14. Р. 105.
3. Лебедев Б.В., Литягов В.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 8. С. 558.
4. Ostrovskaya I.Ya., Makovetsky K.L. // Abstr. of 9th Int. Symp. Homog. Catal., Jerusalem, Israel, 1994. С. 56.
5. Маковецкий К.Л., Горбачева Л.И., Голенко Т.Г., Островская И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 435.
6. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
7. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1620.
8. Гусев Е.А., Вечер А.А., Кантарович И.И., Далидович С.В. // Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1988. С. 72.
9. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: МГУ, 1966. Т. 2. С. 63.
10. Александров Ю.А. Точная калориметрия органических соединений. Л.: Химия, 1975.
11. Веструм Е., Фурукава Дж. // Низкотемпературная калориметрия. М.: Мир, 1971.
12. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1989. С. 34.
13. Alford S., Dole M. // J. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
14. Boyer R.F. // Rubb. Chem. Technol. 1963. V. 36. P. 1303.
15. Johnston N.W. // J. Macromol. Sci. 1976. V. 14. P. 215.
16. Bestul A.B., Chang S.S. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
17. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИИ, 1965–1972. Вып. 1–6.
18. Lebedev B., Smirnova N., Novosyolova N., Makovetskii K., Ostrovskaya I. // Makromol. Chem. Phys. 1994. В. 195. С. 1807.
19. Aston D. // Physics and Chemistry of the Organic Solid State. New York; London: Wiley, 1965.
20. Савада Я. Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979. С. 118.
21. Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г., Маковецкий К.Л., Голенко Т.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 104.

Thermodynamics of endo- and exo-Dicyclopentadienes, Their Metathesis and Addition Polymerizations, and the Resulting Polymers

N. N. Smirnova*, B. V. Lebedev*, E. G. Kiparisova*, K. L. Makovetskii**, and I. Ya. Ostrovskaya**

* 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

Using the data of precise calorimetry, the temperature dependences of the heat capacities of exo-dicyclopentadiene and the polymers of exo- and endo-dicyclopentadienes prepared by polymerization of the corresponding isomers with the metathesis and addition polymerization catalysts in the temperature range 6–500 K were studied; the energies of combustion of the above compounds were determined at 298.15 K and at standard pressure. On the basis of the experimental data, their thermodynamic functions $H^\circ(T)$ – $H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T)$ – $H^\circ(0)$ in the range 0–500 K, the enthalpies of combustion ΔH_c° , and the thermochemical parameters of formation ΔH_f° , ΔS_f° , and ΔG_f° were calculated. The obtained data were used to calculate the enthalpies $\Delta H_p^\circ(T)$, entropies $\Delta S_p^\circ(T)$, and the Gibbs function $\Delta G_p^\circ(T)$ for the bulk polymerization of exo- and endo-dicyclopentadienes proceeding via the metathesis and addition mechanisms in the temperature range 0–320 K, and the upper critical temperatures of polymerization were estimated.