

УДК 541.64:536.4:539.2

ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ ОТ ИХ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ¹

© 2001 г. В. В. Веридусова, Б. В. Лебедев

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 17.04.2000 г.

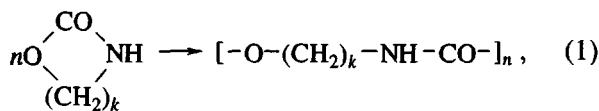
Принята в печать 25.05.2000 г.

По данным калориметрических исследований полидиметиленуретана, политриметиленуретана, поли-2-метилтриметиленуретана, поли-2,2-диметилтриметиленуретана, политетраметиленуретана в области 5–300 К получены зависимости теплоемкости $C_p^\circ(T)$, энтропии $S^\circ(T)$, энタルпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и функции Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ от числа атомов углерода в повторяющихся мономерных звеньях для полимеров в стеклообразном и кристаллическом состояниях при различных температурах. Полученные зависимости при соответствующих температурах позволяют предсказывать термодинамические свойства пока еще не изученных линейных полиуретанов.

ВВЕДЕНИЕ

Полиуретаны широко используются в практике благодаря наличию у них комплекса уникальных технических свойств [1].

В последнее время усилился интерес исследователей к поиску новых путей синтеза ПУ с возможностью регулирования их физико-химических свойств. Один из этих путей предложен и успешно развивается в Немецком исследовательском институте искусственных волокон (Аахен, Германия), где, в частности, проводится синтез линейных ПУ с однородной, регулируемой структурой посредством полимеризации циклических уретанов с раскрытием цикла по схеме



где k – число метиленовых групп (в некоторых случаях с одним или двумя метильными заместителями) [2–6].

В некоторых случаях, когда не удается получение ПУ по реакции (1), что особенно характерно для малонапряженных шестичленных циклов,

полимеры получают поликонденсацией фенокси-карбонилимино-алкокси-карбонилиминоалканолов [7]. Другим способом, формально исходящим из α -гидрокси- ω -изоцианатоалканов, Meijer и сотрудниками [8] получены ПУ $[-\text{O}-(\text{CH}_2)_k-\text{NH}-\text{CO}-]_n$, где k изменяется от 4 до 12.

Настоящая работа посвящена установлению зависимостей между термодинамическими свойствами линейных ПУ и их структурой. Результаты калориметрического исследования ряда линейных полиуретанов и соответствующих циклических мономеров опубликованы в работах [9–13]. Имеются, в частности, надежные данные о термодинамических свойствах полидиметиленуретана (I), политриметиленуретана (II), поли-2-метилтриметиленуретана (III), поли-2,2-диметилтриметиленуретана (IV) и политетраметиленуретана (V) для области от 0 до 340–470 К. Наличие этих данных позволяет осуществить поиск соответствующих количественных зависимостей термодинамических свойств от состава и структуры повторяющихся звеньев для одних и тех же физических состояний полимеров при различных температурах и стандартном давлении.

Состав и структура повторяющихся мономерных звеньев сравниваемых ПУ меняются за счет изменения числа метиленовых групп (числа атомов углерода) в повторяющемся мономерном звене.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и технологий России (решение № 2225 Ф от 2 декабря 1999 г.).

Таблица 1. Характеристики изученных образцов полиуретанов

Полимер	Повторяющееся звено		Элементный анализ			$M_n \times 10^3$	M_w/M_n	$\alpha, \%$	Литера-тура	
	брутто-фор-мула	M	способ определения	C	H	N				
				мас. %						
I	$[C_3H_5NO_2]_n$	87.08	Расчет	41.38	5.79	16.08	8.2	1.55	85	[9]
			Опыт	41.61	6.25	15.73				
II	$[C_4H_7NO_2]_n$	101.10	Расчет	47.52	6.98	13.85	24	1.96	39	[10]
			Опыт	47.42	6.94	13.84				
III	$[C_5H_9NO_2]_n$	115.13	Расчет	52.16	7.88	12.17	12.8	2.15	0	[11]
			Опыт	51.87	7.82	11.93				
IV	$[C_6H_{11}NO_2]_n$	129.16	Расчет	55.80	8.58	10.84	45	2.04	6	[12]
			Опыт	55.86	8.80	10.31				
V	$[C_5H_9NO_2]_n$	115.13	Расчет	52.16	7.88	12.17	4.232	2.13	43	[13]
			Опыт	52.25	7.89	11.84				

В связи с этим можно ожидать закономерного изменения термодинамических свойств полимеров, поскольку метиленовая группа обычно вносит аддитивный вклад в большинство термодинамических свойств веществ. Это было убедительно доказано на примере изучения термодинамических свойств виниловых полимеров [14], полиалкенов [15], полилактонов [16], полиальдегидов [17] и других полимеров [18]. Цель настоящей работы – поиск эмпирических зависимостей термодинамических свойств в ряду линейных ПУ от их состава и структуры и оценка на основе выявленных зависимостей соответствующих свойств ПУ, еще не изученных экспериментально.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученных образцов ПУ приведены в табл. 1. Ссылки на методики получения полиуретанов даны в последней колонке таблицы.

Структура повторяющихся мономерных звеньев доказана посредством анализов ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C на спектрометре "Bruker DPX 300 FT-NMR". Элементный анализ соединений на C, H, N и O (прибор "Carlo Erba MOD 1106") показал хорошее соответствие найденных значений рассчитанным по формулам повторяющихся мономерных звеньев. Согласно данным РСА, полиме-

ры были частично кристаллическими, и только полимер III был полностью аморфным. M_w всех изученных ПУ была достаточно высока, и это гарантировало отсутствие ее влияния на рассматриваемые термодинамические свойства. Известно, что влияние M_w обычно отсутствует при значениях $M_w > 5 \times 10^3$ [19].

Температурные зависимости теплоемкости, температуры и энталпии физических превращений в области низких и средних температур изучали в адиабатическом вакуумном калориметре марки ТАУ-1. Конструкция калориметра и методика работы подробно описаны в литературе [20]. Здесь отметим только, что в результате калибровок и поверок выявлено, что значения C_p° веществ в конденсированном состоянии получают с погрешностью 1–1.5% в интервале 5–10 К, 0.5% – в диапазоне 10–40 К и 0.2% – в области 40–340 К; температур и энталпий физических превращений – с погрешностью 0.02 К и $\pm 0.2\%$ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные результаты измерений теплоемкости ПУ, выполненных в адиабатическом вакуумном калориметре, представлены на рис. 1. Как для образца I, так и для образца III существует до-

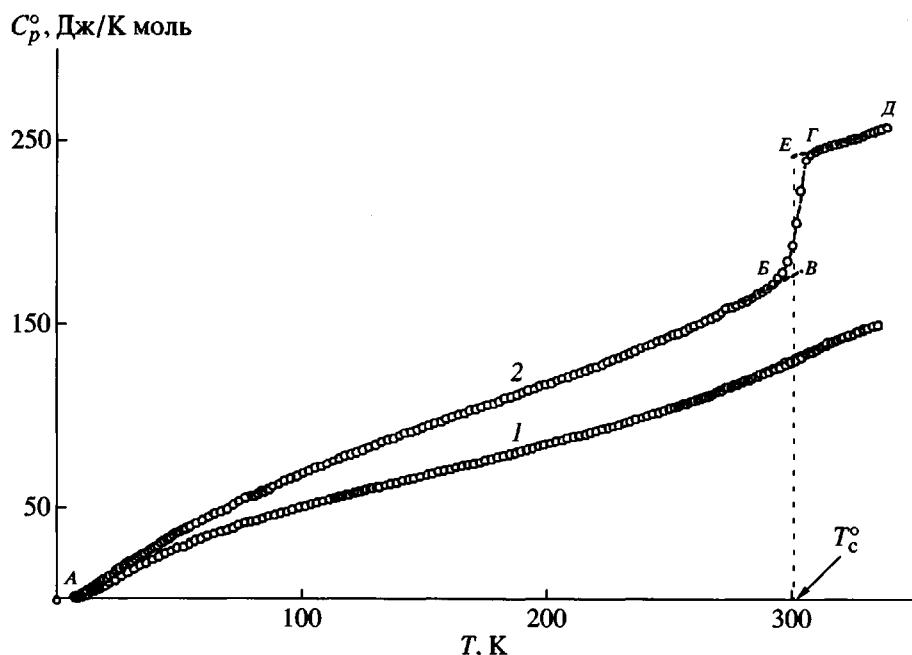


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости стеклообразного полидиметиленуретана (1) и поли-2-метилтриглицилуретана (2): АВ – стеклообразный, ЕД – высокоэластичный, БГ – теплоемкость в интервале расстеклования, ВЕ – увеличение теплоемкости при расстекловании.

вольно широкая область температур выше 60 К, где теплоемкость полимера линейно зависит от температуры, что является характерным для цепных полимеров [21].

Сравнительно резкое увеличение теплоемкости образца III связано с расстекловыванием полимера (участок БГ на кривой 2). В остальном зависимость C_p° – T не имеет каких-либо особенностей: теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры.

Для выявления закономерностей изменения термодинамических свойств ПУ от числа атомов углерода в повторяющихся мономерных звеньях использовали опубликованные в работах [9–13] термодинамические функции. Ясно, что строгих зависимостей термодинамических функций от числа атомов углерода в мономерных звеньях ПУ при заданных температурах и стандартном давлении можно ожидать лишь для одинаковых физических состояний полимеров. В этих же работах опубликованы данные для полимеров различной степени кристалличности α . Однако, как надежно установлено в работах [19, 22], при $T < T_c^{\circ}$ теплоемкости одних и тех же полимеров в стеклообразном, частично кристаллическом и даже кристаллическом состояниях при одной и той же температуре совпадают в пределах погрешностей

экспериментальных измерений (0.2–0.3%). Некоторые различия наблюдаются только при очень низких и сверхнизких температурах [22], но из-за весьма малых численных значений C_p° при указанных температурах эти различия практически не вносят ошибок в рассчитанные значения термодинамических функций при $T > (50–100)$ К. Исходя из этого мы приняли, что опубликованные значения C_p° при $T < T_c^{\circ}$ относятся к ПУ в кристаллическом и стеклообразном состояниях. Наименьшая температура стеклования наблюдается у полимера II: его $T_c^{\circ} = 298$ К. Таким образом, для выявленных закономерностей мы использовали температурную область 100–298 К. Энталпии, энтропии и функции Гиббса, рассчитанные непосредственно по опубликованным данным о C_p° , относятся к полимерам в кристаллическом состоянии (табл. 2). Нулевую энтропию кристаллических полимеров принимали равной нулю. Для одних и тех же полимеров в кристаллическом и стеклообразном состояниях численные значения C_p° и $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ одинаковы, значения нулевой энталпии $H^{\circ}(0)$ у них разные. Нулевая энталпия у полимера в кристаллическом состоянии меньше,

Таблица 2. Термодинамические функции изученных полиуретанов при стандартном давлении

T, K	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	
	K, с	K, с	K	с	K	с
Полидиметиленуретан						
50	26.83	0.5827	18.41	26.41	0.3379	0.738
100	47.50	2.480	43.90	51.90	1.910	2.710
150	63.38	5.260	66.24	74.24	4.675	5.876
200	79.07	8.820	86.61	94.61	8.502	10.10
250	97.03	13.20	106.1	114.1	13.32	15.33
298.15	120.8	18.43	125.1	133.1	18.88	21.25
Политриметиленуретан						
50	29.39	0.6176	19.4	29.40	0.3524	0.8524
100	54.98	2.772	48.25	58.25	2.053	3.053
150	75.21	6.053	74.58	84.58	5.134	6.634
200	94.07	10.28	98.8	108.8	9.480	11.48
250	114.1	15.50	122.0	132.0	15	17.5
298.15	133.2	21.44	143.6	153.6	21.35	24.33
Поли-2-метилтриметиленуретан						
50	34.70	0.7832	25.55	39.05	0.4943	1.169
100	64.69	3.299	59.23	72.73	2.624	3.974
150	88.66	7.145	90.1	103.6	6.37	8.395
200	110.7	12.12	118.6	132.1	11.6	14.3
250	134.6	18.23	145.8	159.3	18.22	21.60
298.15	163.6	25.40	171.9	185.4	25.83	29.85
Поли-2,2-диметилтриметиленуретан						
50	37.58	0.8503	27.75	44.75	0.5372	1.3872
100	73.10	3.652	65.16	82.16	2.864	4.564
150	102.9	8.055	100.5	117.5	7.02	9.57
200	128.9	13.86	133.7	150.7	12.88	16.28
250	158.9	21.05	165.6	182.6	20.35	24.6
298.15	187.7	29.4	196	213	29.01	34.07
Политетраметиленуретан						
50	35.84	0.7507	23.74	37.24	0.4365	1.111
100	67.78	3.410	59.33	72.83	2.523	3.873
150	87.68	7.31	90.69	104.2	6.293	8.319
200	106.1	12.16	118.5	132.0	11.53	14.24
250	126.0	17.94	144.2	157.7	18.11	21.49
298.15	151.6	24.58	16.84	181.9	25.61	29.63

Примечание. Здесь и в табл. 3 к – кристаллическое состояние, с – стеклообразное состояние. $H_k^\circ(0) \neq H_c^\circ(0)$.

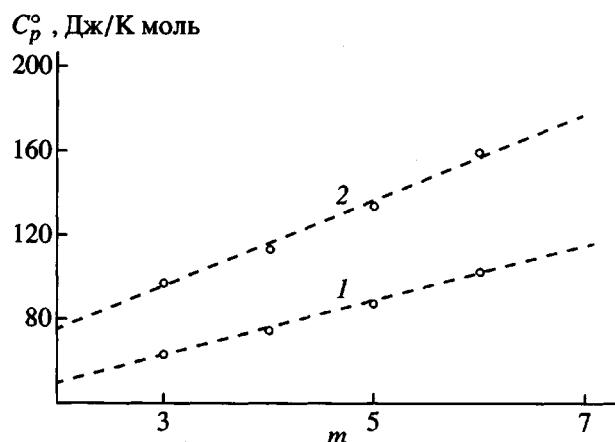


Рис. 2. Изотермы зависимостей теплоемкостей C_p полиуретанов от числа атомов углерода m в повторяющемся мономерном звене при 150 (1) и 250 K (2).

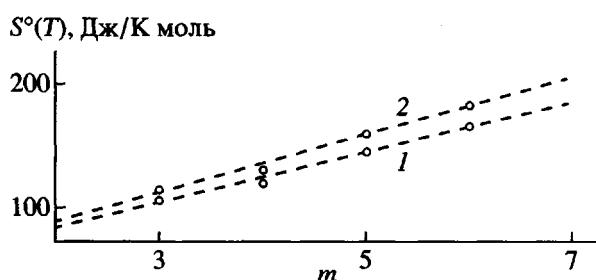


Рис. 3. Изотермы зависимостей энтропии $S^o(T)$ полиуретанов от числа атомов углерода m в повторяющемся мономерном звене при $T = 250$ K в кристаллическом (1) и стеклообразном (2) состояниях.

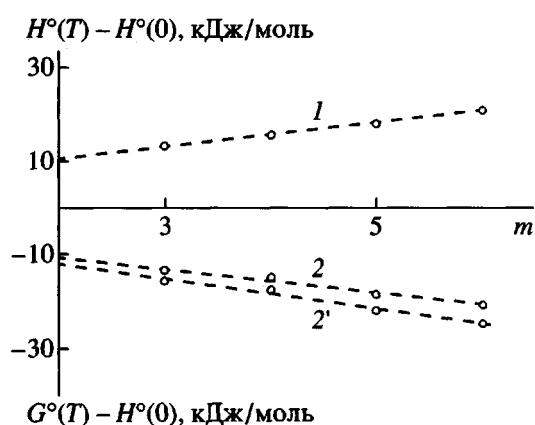


Рис. 4. Изотермы зависимостей энталпии $H^o(T) - H^o(0)$ (1) и функции Гиббса $G^o(T) - H^o(0)$ (2, 2') полиуретанов от числа атомов углерода m в повторяющемся мономерном звене. Прямая 2 для кристаллического состояния и 2' – для стеклообразного.

чем в стеклообразном, обычно на несколько кДж/моль. При расчете абсолютных энтропий стеклообразных полимеров учитывались их нулевые энтропии $S^o(0)$.

Для полимеров II–IV значения нулевых энтропий опубликованы в работах [10–12]. Из этих данных следовало, что доля нулевой энтропии, приходящаяся на один атом углерода мономерного звена, составляет ~2.8 Дж/моль К. Исходя из этого мы оценили нулевые энтропии стеклообразных полимеров I и II как ~8 и ~11 Дж/моль К соответственно. Функции Гиббса стеклообразных полимеров рассчитали, как обычно, по энталпиям и энтропиям, включающим значения $S^o(0)$. Все результаты, использовавшиеся для выявления зависимостей термодинамических свойств от состава и структуры полимерных звеньев, их физических состояний, температуры при стандартном давлении, сведены в табл. 2. По данным этой таблицы были построены зависимости термодинамического свойство–число атомов углерода m в повторяющемся мономерном звене при соответствующих температурах. Как и ожидалось, полученные графики (изотермы свойство–состав) представляют собой прямые линии. Некоторые примеры приведены на рис. 2–4.

Максимальные отклонения экспериментальных точек от прямых составляют 2.4% для теплоемкости, 2% для энталпии, 2.4% для энтропии, 3% для функции Гиббса. Из этого следует, что при всех температурах ниже 300 K, кроме самых низких, метиленовые группы и, по-видимому, метильные заместители вносят приблизительно одинаковый аддитивный вклад в значения термодинамических функций ПУ при соответствующих температурах.

Далее, также в качестве примера, приводим уравнения прямых, описывающих термодинамические свойства изученных ПУ при 298 K. Для ПУ в кристаллическом состоянии

$$C_p^o(298 \text{ K}) = 23.11m + 47.33 \quad (2)$$

$$H^o(298) - H^o(0) = 3.7m + 7.1 \quad (3)$$

$$S^o(298) = 24.1m + 50.7 \quad (4)$$

$$G^o(298) - H^o(0) = -3.5m - 8.06, \quad (5)$$

Таблица 3. Значения стандартных термодинамических функций полиуретанов, вычисленных по уравнениям типа (2)–(9)

<i>T, K</i>	<i>C[°]_p</i> , Дж/моль К	<i>H[°](T) – H[°](0)</i> , кДж/моль		<i>S[°](T), Дж/моль К</i>		<i>–[G[°](T) – H[°](0)]</i> , кДж/моль	
		<i>K</i>	<i>c</i>	<i>K</i>	<i>c</i>	<i>K</i>	<i>c</i>
Полигексаметиленуретан							
100	81.7	4.2		73.4	93.1	3.2	2.6
150	115.5	9.0		113.3	132.9	7.9	5.7
200	144.7	15.5		150.1	169.8	14.4	9.9
250	117.6	23.4		184.7	205.2	22.8	15.0
298	209.1	33.0		219.4	239.2	32.6	20.1
Полигептаметиленуретан							
100	90.3	4.6		81.0	103.7	3.5	5.8
150	128.3	10.0		125.3	148.0	8.7	12.2
200	161.3	17.2		166.3	189.0	16.0	20.6
250	198.2	26.0		204.7	228.5	25.2	31.0
298	232.2	26.7		243.5	266.3	36.1	42.8
Полиоктаметиленуретан							
100	99.0	5.0		88.6	114.4	3.8	6.5
150	141.9	10.9		137.3	163.0	9.5	13.5
200	177.9	18.9		182.5	208.2	17.5	22.8
250	218.8	26.6		224.8	251.8	27.6	34.2
298	255.3	40.4		267.6	293.5	39.6	47.2
Полинонаметиленуретан							
100	107.6	5.4		96.2	125.0	4.2	7.1
150	155.1	11.9		149.3	178.0	10.3	14.8
200	194.5	20.6		198.7	227.4	19.0	24.9
250	239.4	31.2		244.9	275.1	30.1	37.4
298	278.4	44.1		291.7	320.6	43.1	51.6
Полидекаметиленуретан							
100	116.3	5.84		103.8	135.6	4.47	7.72
150	168.3	12.8		161.3	193.0	11.1	16.1
200	211.2	22.3		214.9	246.6	20.6	27.1
250	260.1	33.8		264.9	298.3	32.5	40.6
298	301.6	47.8		315.8	347.8	46.6	56.0
Полиундекаметиленуретан							
100	124.9	6.26		111.4	146.3	4.8	8.36
150	181.5	13.8		173.3	208.1	11.9	17.4
200	227.8	24.0		231.1	265.9	22.1	29.2
250	280.0	36.4		285.0	321.6	34.9	43.8
298	324.7	51.5		339.9	374.9	50.1	60.4
Полидодекаметиленуретан							
100	133.6	6.68		118.9	156.9	5.13	9.0
150	194.7	14.7		185.3	223.1	12.8	18.7
200	244.4	25.73		247.3	285.1	23.6	31.4
250	301.2	39.0		305.1	344.9	37.4	47.0
298	347.8	55.2		364.0	402.1	53.6	64.8

в стеклообразном состоянии

$$C_p^\circ(298\text{ K}) = 23.11m + 47.33 \quad (6)$$

$$H^\circ(298) - H^\circ(0) = 3.7m + 7.1 \quad (7)$$

$$S^\circ(298) = 27.2m + 49.1 \quad (8)$$

$$G^\circ(298) - H^\circ(0) = -4.4m - 7.6 \quad (9)$$

В уравнениях (2)–(9) величина m – это число атомов углерода в повторяющемся мономерном звене.

Значения величин (размерности те же, что и в табл. 2), вычисленных по приведенным уравнениям, не отличаются от полученных экспериментально более чем на 2.4% для теплоемкости и энтропии, 2% для энталпии и 3% для функции Гиббса. Ясно, что подобные уравнения можно легко получить для других температур и использовать их для оценки соответствующих свойств еще не изученных ПУ, имеющих большее число атомов углерода в повторяющемся мономерном звене с той же погрешностью. Полученные данные для ПУ с m от 7 до 13 приведены в табл. 3. Заметим, что эти ПУ недавно были синтезированы авторами работы [8], их термодинамические свойства пока не изучались. Мы надеемся, что в будущем оценки термодинамических свойств, сделанные нами, по-видимому, только в небольшой степени будут уточнены при проведении соответствующих экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 65.
2. *Kusan J.* Dissertation. RWTH Aachen, Germany, 1999.
3. *Neffgen S., Keul H., Hocker H.* // Macromol. Rapid Commun. 1996, V. 17. P. 373.
4. *Neffgen S., Keul H., Hocker H.* // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 1289.
5. *Fey T.* Diplomarbeit. RWTH Aachen, Germany, 1998.
6. *Neffgen S., Keul H., Hocker H.* // Makromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. P. 197.
7. *Neffgen S., Kusan J., Fey T., Keul H., Hocker H.* // Makromol. Chem. (In press).
8. *Versteegen R.M., Sijbesma R.P., Meijer E.W.* // Angew. Chem. 1999. B. 111. S. 3095.
9. *Lebedev B., Kulagina T., Smirnova N., Veridusova V., Kuzan J., Keul H., Hocker H.* // Macromol. Chem. Phys. (In press).
10. *Lebedev B., Smirnova N., Kiparisova E.* // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 41.
11. *Lebedev B., Veridusova V., Kulagina T., Smirnova N.* // Macromol. Chem. Phys. (In press).
12. *Lebedev B., Smirnova N., Telnoy V.* // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. P. 3807.
13. *Lebedev B., Bykova T., Kiparisova V., Kochetkov A., Hocker H., Kuzan J., Keul H.* // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. P. 1863.
14. Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1351.
15. Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1193.
16. Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 974.
17. Кипарисова Е.Г., Лебедев Б.В. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 2. С. 244.
18. Уэструм Э., Мак. Каллаф // Физика и химия твердого состояния органических соединений / Пер. с англ. под ред. Пентина Ю. А.. М.: Мир, 1967. С. 66.
19. Лебедев Б.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1979.
20. Varushchenko R.M., Druzhinina A.J., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodynamics. 1997. V. 29. P. 623.
21. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
22. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н. Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1999.

Dependence of Thermodynamic Properties of Linear Polyurethanes on Their Composition and Structure

V. V. Veridusova and B. V. Lebedev

*Research Institute of Chemistry, Nizhnii Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia*

Abstract—By calorimetric study of polydimethyleneurethane, polytrimethyleneurethane, poly-2-methyltrimethyleneurethane, poly-2,2-dimethyltrimethyleneurethane, and polytetramethyleneurethane over the range 5–300 K, the dependences of heat capacity $C_p^\circ(T)$, entropy $S^\circ(T)$, and changes in enthalpy $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ and Gibbs function $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ on the number of carbon atoms in monomeric repeating units were obtained for the polymers in the glassy and crystalline states at different temperatures. The obtained dependences at corresponding temperatures allow the prediction of the thermodynamic properties of linear polyurethanes that have not been studied.