

УДК 541.64:536.7

## ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИЦИАНУРАТА И ПОЛИУРЕТАНА В ОБЛАСТИ ОТ $T \rightarrow 0$ ДО 340 К<sup>1</sup>

© 2003 г. **Б. В. Лебедев, Т. Г. Кулагина\*, Т. А. Быкова\*, А. М. Файнлейб\*\*, В. В. Гриценко\*\*, Л. М. Сергеева\*\***

\*Научно-исследовательский институт химии  
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

\*\*Институт химии высокомолекулярных соединений  
Национальной академии наук Украины  
02160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 06.05.2002 г.  
Принята в печать 30.09.2002 г.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии изучены температурные зависимости теплоемкости взаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатых полицианурата и полиуретана, синтезированного из глицерина, 2,4-толуилендиизоцианата и олигоокситетраметиленгликоля, ( $M_n = 10^3$ ), в области 6–340 К с погрешностью около 0.2%. В калориметре со статической бомбой и изотермической оболочкой измерены энергии сгорания сетчатого ПУ и трех образцов взаимопроникающих полимерных сеток с содержанием сетчатого полицианурата 10, 30 и 50 мас. %. По полученным данным рассчитаны термодинамические функции изученных объектов  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ ,  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  для области от  $T \rightarrow 0$  до 340 К; вычислены стандартные энталпии сгорания  $\Delta H_c^\circ$  и термодинамические характеристики образования  $\Delta H_f^\circ$ ,  $\Delta S_f^\circ$ ,  $\Delta G_f^\circ$  при 298.15 К. Результаты использованы для вычисления энталпии  $\Delta H_p^\circ$ , энтропии  $\Delta S_p^\circ$  и функции Гиббса  $\Delta G_p^\circ$  процессов получения взаимопроникающих полимерных сеток из сетчатого полиуретана и поглощенного им дицианового эфира бисфенола А с содержанием в образующихся сетках 10, 30 и 50 мас. % полицианурата для области от  $T \rightarrow 0$  до 340 К. Выявлены линейные зависимости изотерм разнообразных термодинамических свойств взаимопроникающих полимерных сеток от их состава, в частности мольной доли сетчатого ПУ в расчете на условный моль. Это позволяет оценить термодинамические характеристики взаимопроникающих полимерных сеток любого состава для широкой области температур при стандартном давлении.

### ВВЕДЕНИЕ

Взаимопроникающие сетки (ВПС) являются перспективными полимерными материалами, свойства которых можно широко варьировать, изменяя соотношение сеток, составляющих ВПС [1, 2]. Химическая и фазовая структура полицианурат-полиуретановых ВПС существенно зависит от их состава [3]. Полицианурат-полиуретановые ВПС

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-32061 и 00-03-40136) и Минпромнауки и технологий РФ (Решение от 15.01.1996).

E-mail: lebedevb@ichem.unn.ru (Кулагина Татьяна Геннадьевна).

широко исследовали методами ИК-спектроскопии, РСА, термогравиметрии, ДСК и другими [3, 4]. Однако методы точной калориметрии пока что не применяли, хотя очевидно, что наличие точных термодинамических данных позволило бы выявить зависимости термодинамических свойств от состава и структуры сеток, их физических состояний и температуры при стандартном давлении. Кроме того, данные калориметрии позволяют сделать количественные оценки характеристик взаимодействия сеток, образующих ВПС.

Цель настоящей работы – изучение температурной зависимости теплоемкости сетчатого ПУ и трех образцов ВПС на его основе, содержащих

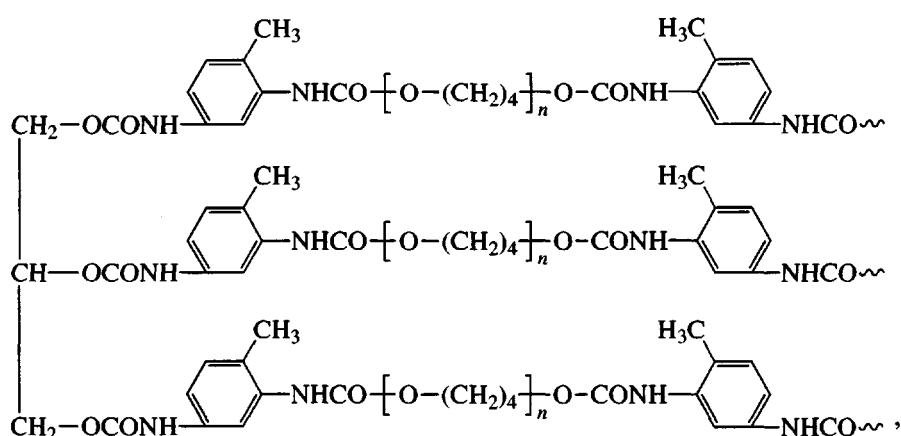
10, 30, 50 мас. % сетчатого полицианурата (ПЦ) в диапазоне 6–340 К. Проведено также измерение энталпий сгорания указанных объектов; рассчитаны их термодинамические функции для области от  $T \rightarrow 0$  до 340 К, стандартные энталпии сгорания, а также термодинамические характеристики образования ВПС и сетчатого ПУ из простых веществ при 298.15 К. Вычислены также термодинамические характеристики процессов получения ВПС с содержанием ПЦ 10, 30, 50 мас. % из дицианового эфира бисфенола А (ДЦЭБА), поглощенного сетчатым ПУ и циклотримеризованного в процессе формирования ВПС, для области от  $T \rightarrow 0$  К до 340 К и стандартном давле-

нии. Сопоставлены значения термодинамических свойств ВПС с соответствующими термодинамическими характеристиками для аддитивных смесей сетчатых ПЦ и ПУ. Рассчитаны характеристики взаимодействия сеток между собой в ВПС изученных составов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

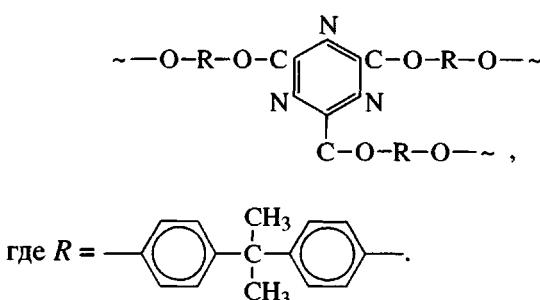
### Образцы

Сетчатый ПУ на основе глицерина, 2,4-толуилидендицианата и олигоокситетиленгликоля имел общую формулу



где среднее значение  $n = 14$ .

Три образца ВПС с содержанием 10, 30 и 50 мас. % сетчатого ПЦ получили поликлортримеризацией дицианового эфира бисфенола А, поглощенного сетчатым ПУ. Методика синтеза сетчатых ПЦ, ПУ и ВПС описана в работе [3]. Процесс циклотримеризации ДЦЭБА приводит к образованию сетчатого ПЦ, в узлах сетки которого находятся тримерные циклы [4].



Все образцы изученных соединений синтезированы и охарактеризованы методом ИК-спектроскопии, элементным анализом и другими мето-

дами, описанными в работах [3, 5]. Некоторые характеристики изученных веществ приведены в табл. 1.

### Аппаратура и методики

Для изучения теплоемкости, температур и энталпий физических превращений ВПС и сетчатого ПУ использовали адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны опубликованным в работе [6]. Здесь отметим лишь, что все измерения автоматизированы и управляются компьютерно-измерительной системой, включающей ЭВМ, аналого-цифровой и цифро-аналоговый преобразователи, а также коммутатор напряжений. Калориметрическая ампула – тонкостенный цилиндрический сосуд из титана. Объем ампулы  $1.5 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>, масса  $2.06 \times 10^{-3}$  кг. Теплоемкость ее плавно изменяется от 0.0045 Дж/К при 5 К до 1.465 Дж/К при 330 К. Температуру измеряли железо-родиевым

Таблица 1. Некоторые характеристики образцов ВПС и сетчатого ПУ

Образец, №	Содержание сетчатого ПЦ в ВПС, мас. %	Брутто-формула	ММ повторяющегося звена	C*, %
1	10	C <sub>163.46</sub> H <sub>265.66</sub> N <sub>9.81</sub> O <sub>42.22</sub>	3044.07	64.40/64.50
2	30	C <sub>106.09</sub> H <sub>151.55</sub> N <sub>7.86</sub> O <sub>23.74</sub>	1917.16	66.36/66.46
3	50	C <sub>79.72</sub> H <sub>99.11</sub> N <sub>6.98</sub> O <sub>15.25</sub>	1398.96	68.81/68.44
4	0	C <sub>228</sub> H <sub>394</sub> N <sub>12</sub> O <sub>63</sub>	4311.64	63.37/63.51

\* В числителе – найдено в опытах по сгоранию, в знаменателе – вычислено.

термометром сопротивления ( $R = 100 \Omega$ ), прокалиброванным в соответствии с ГОСТ-90 [7]. Разность температур между ампулой и адиабатической оболочкой контролируется четырехспайной медь-железо-хромелевой термопарой. Чувствительность термометрической схемы  $1 \times 10^{-3}$  К, аналого-цифрового преобразователя 0.1 мкВ. Быстродействие компьютерно-измерительной системы – 10 измерений в секунду. Калориметр прокалиброван электрическим током. Надежность его работы проверена измерениями эталонных веществ и эталонных мер: меди особой чистоты, синтетического сапфира и бензойной кислоты марки К-1, приготовленной в ВНИИМетрологии им Д.И. Менделеева (Санкт-Петербург). В результате калибровок и поверок выявлено, что погрешность измерений теплоемкости  $C_p^\circ$  при гелиевых температурах составляет ~2%, при повышении температуры до 40 К она уменьшается до 0.4% и становится равной 0.2% в области 40–340 К. В качестве хладоагентов использовали жидкое гелий и азот, а в качестве теплообменного газа – гелий особой чистоты.

Энергию сгорания измеряли в усовершенствованном калориметре В-08 с изотермической оболочкой и статической бомбой. Устройство калориметра, существенно усовершенствованное, результаты калибровок и поверок опубликованы в работах [8, 9]. Энергетический эквивалент калориметра  $W = 18134 \text{ Дж}/\Omega$  определяли в 10 опытах по сжиганию эталонной бензойной кислоты. Надежность работы калориметра проверяли сжиганием эталонной янтарной кислоты. Полученное нами значение энталпии ее сгорания  $\Delta H_c^\circ = -1492.1 \pm 0.3 \text{ кДж}/\text{моль}$  совпадало с паспортным значением  $\Delta H_c^\circ = -1492.4 \pm 0.2 \text{ кДж}/\text{моль}$  с погрешностью 0.017%.

### Теплоемкость

Теплоемкости ВПС и сетчатого ПУ измеряли в области 6–340 К. Массы образцов, помещенных в калориметрическую ампулу, составляли 0.4590 (образец 1), 0.4349 (образец 2), 0.4168 (образец 3) и 0.4713 г (образец 4). Для ВПС-1 в пяти сериях получено 237 значений  $C_p^\circ$ , для ВПС-2 в четырех сериях – 227 значений  $C_p^\circ$ , для ВПС-3 в четырех сериях – 199 значений  $C_p^\circ$ , для сетчатого ПУ в четырех сериях измерений – 234 экспериментальных значений  $C_p^\circ$ . Теплоемкость образца сетчатого ПУ составляла 65–30% от “общей”  $C_p^\circ$  калориметра с веществом,  $C_p^\circ$  всех ВПС – от 55 до 30%. Во всех случаях указанные соотношения уменьшаются с ростом температуры. Усреднение экспериментальных значений  $C_p^\circ$  проводили на ЭВМ. Среднеквадратичное отклонение точек  $C_p^\circ$  от соответствующих усредняющих кривых  $C_p^\circ = f(T)$  для сетчатого ПУ и ВПС в интервале 6–100 К составляло  $\pm 0.18\%$ , в области 100–340 К –  $\pm 0.05\%$ .

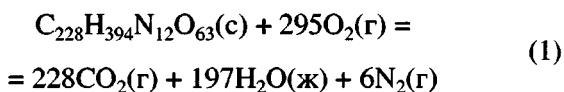
### Энергии сгорания

В табл. 2 приведены результаты опытов по определению энергий сгорания сетчатого ПУ и всех изученных ВПС.  $Q$  – общее количество энергии, выделяющееся при сжигании веществ в опыте,  $\Delta U_c$  – мольные энергии сгорания в условиях калориметрической бомбы,  $(m^3\text{CO}_2/m^b\text{CO}_2) \times 100\%$  – отношение масс  $\text{CO}_2$ , найденной в продуктах сгорания и вычисленной по химической формуле соединений. В колонках 3–5 (слева направо) приведены наименьшие и наибольшие значения величин, полученные в экспериментах. Анализ газообразных продуктов сгорания на  $\text{CO}_2$  показал, что количество его практически совпадает с вычисленным

**Таблица 2.** Данные опытов по сжиганию ВПС и сетчатого ПУ при  $T = 298.15$  К

Образец, №	Число опытов	$m, \text{г}$	$Q, \text{Дж}$	$m^3 \text{CO}_2/m^3\text{CO}_2 \times 100\%$	$-\Delta U_c, \text{Дж/г}$
1	7	0.2150–0.4456	13868.3–24324.5	99.23–100.9	$29116.9 \pm 12.5$
2	6	0.2619–0.5395	15176.2–27419.4	99.50–100.4	$28847.0 \pm 6.7$
3	5	0.1574–0.2768	16942.7–24248.4	100.4–100.7	$29116.0 \pm 15.9$
4	6	0.2390–0.5139	17704.8–24257.4	99.63–100.1	$28530.5 \pm 15.1$

по реакции окисления кислородом соответствующих соединений. В качестве примера приводим реакцию горения сетчатого ПУ:



В круглых скобках указано физическое состояние реагентов: с – стеклообразное, г – газообразное, ж – жидкое.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Теплоемкость

Все экспериментальные значения  $C_p^\circ$  и усредняющие кривые  $C_p^\circ = f(T)$  изученных соединений приведены на рис. 1. На кривых 1–4 заметно проявление начала расстеклования. У сетчатого ПУ (кривая 1) оно начинается при  $\sim 180$  К; у образца 1 – 185 К, у ВПС-2 – при 220 К, у ВПС-3 – при 250 К; по данным [5] температура стеклования сетчатого ПЦ  $T_c^\circ = 350$  К. Таким образом, четко прослеживается повышение  $T_c^\circ$  с увеличением в ВПС доли сетчатого ПЦ. Как и для других полимерных

объектов, в интервале от 60 К до температуры начала расстеклования проявляется зависимость  $C_p^\circ \sim T^1$  [10]. Значения теплоемкости образцов ВПС располагаются в такой последовательности:  $C_p^\circ$  ВПС-3 <  $C_p^\circ$  ВПС-2 <  $C_p^\circ$  ВПС-1. Рост содержания сетчатого ПЦ в ВПС, по-видимому, увеличивает жесткость колеблющегося каркаса, следствием чего и является уменьшение  $C_p^\circ$  при одинаковой температуре.

Представлялось интересным оценить для изученных сетчатого ПУ и ВПС значения фрактальной размерности  $D$  – важнейшей величины фрактального варианта теории теплоемкости Дебая [11, 12]. Значения  $D$  позволяют делать заключения о гетеродинамичности твердых тел. Согласно работе [11],  $D$  можно получить по температурной зависимости теплоемкости по графику  $\ln C_v - \ln T$ . Без заметной погрешности можно допустить, что при  $T < 50$  К  $C_p^\circ = C_v$  [13], и, построив зависимость  $\ln C_v - \ln T$ , получить  $D$  как наклон прямолинейных участков графика. Это следует, в частности, из уравнения [11]

$$C_v = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{\max})^D, \quad (2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $N$  – число атомов в молекуле,  $\gamma(D+1)$  –  $\gamma$ -функция,  $\xi(D+1)$  –  $\xi$ -функция Римана,  $\theta_{\max}$  – максимальная характеристическая температура. Для конкретного твердого тела  $3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)/\theta_{\max}^D = A$  (где  $A$  – постоянная величина) и уравнение (2) после логарифмирования приобретает вид

$$\ln C_v = \ln A + D \ln(T) \quad (3)$$

Таким образом, для изученных объектов были получены следующие значения  $D$  и  $\theta_{\max}$  в интервале 30–50 К: для ВПС-1 и ВПС-2  $D = 1.5$ ,  $\theta_{\max} = 259.1$  и 249.3 К соответственно; для ВПС-3  $D = 1.2$ ,  $\theta_{\max} = 311.2$ , для сетчатого ПУ  $D = 1.4$  и

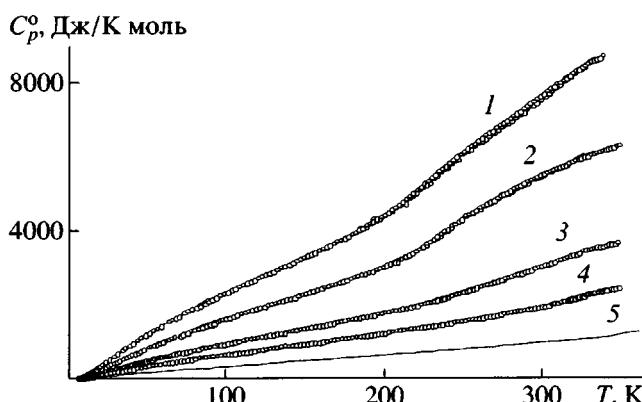


Рис. 1. Теплоемкость сетчатого ПУ (1), ВПС (2–4) и сетчатого ПЦ (5) [5].

$\theta_{\max} = 261.5$ . С параметрами  $D$  и  $\theta_{\max}$  уравнение (3) воспроизводит экспериментальные значения теплоемкости соответствующих ВПС с погрешностью 0.1%, сетчатого ПУ – 0.3%. Полагая, что при  $T > 50$  К параметры  $D$  и  $\theta_{\max}$  для соответствующих изученных соединений не изменяются, можно сделать вывод о том, что рассматриваемые ВПС имеют цепочечно-слоистую структуру, как и у сетчатого ПУ.

С понижением  $T$  от 30 К до  $T \rightarrow 0$  значения  $D$  возрастают: уже при 10 К для всех рассматриваемых ВПС и сетчатого ПУ величина  $D = 2.1$ . При дальнейшем понижении температуры из-за уменьшения объема вещества и возрастания межмолекулярного взаимодействия и выравнивания его по всем направлениям в твердом теле его теплоемкость становится пропорциональной  $T^3$  в соответствии с предельным  $T^3$ -законом Дебая, справедливым для теплоемкости твердых тел любой гетеродинамической структуры [14, 15].

#### Термодинамические функции

Теплоемкость  $C_p^\circ$ , энталпии  $H^\circ(T)-H^\circ(0)$ , энтропии  $S^\circ(T)-S^\circ(0)$  и функции Гиббса  $G^\circ(T)-H^\circ(0)$  изученных ВПС и сетчатого ПУ представлены в табл. 3. Для расчета функций  $C_p^\circ(T)$  экстраполировали от нижнего предела измерений  $C_p^\circ$   $T = 6$  К до  $T \rightarrow 0$  К по функции теплоемкости Дебая (уравнение (4)), используя специально подобранные параметры  $n$  и  $\theta_D$  (табл. 4)

$$C_p^\circ = nD(\theta_D/T) \quad (4)$$

Погрешность, с которой уравнение (4) описывает экспериментальные значения  $C_p^\circ$  в соответствующих температурных интервалах, находится в пределах 1% (табл. 3). Принимали, что при  $T < 6$  К уравнение (4) воспроизводит теплоемкость с той же погрешностью. Энталпия и энтропия рассчитаны численным интегрированием по кривым  $C_p^\circ = f(T)$  и  $C_p^\circ = f(\ln T)$ , функция Гиббса – по энталпии и энтропии при соответствующих температурах. Методика расчета функций описана, например, в публикации [16]. Полагаем, что погрешность вычисленных значений функций составляет от 2 до 1% при  $T < 30$  К, 0.5% – в интервале 30–80 К, 0.2–0.3% в интервале 80–330 К.

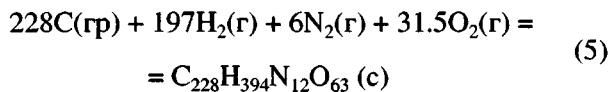
#### Стандартные энталпии сгорания и термодинамические характеристики образования изученных соединений из простых веществ при 298.15 К

Стандартные энталпии сгорания  $\Delta H_c^\circ$  и образования  $\Delta H_f^\circ$ , энтропия  $\Delta S_f^\circ$  и функция Гиббса образования  $\Delta G_f^\circ$  из простых веществ в их стандартных состояниях представлены в табл. 5. Расчеты энталпий сгорания  $\Delta H_c^\circ$  выполнены по значениям энергий сгорания изученных образцов при стандартном давлении  $\Delta U_c^\circ$ , которые в свою очередь рассчитаны по средним энергиям сгорания  $\Delta U_c$  (табл. 2). Методика расчетов подробно описана в работе [8].

По значениям  $\Delta H_c^\circ$ , энталпиям образования жидкой воды, газообразных двуокиси углерода и азота [17] при  $T = 298.15$  К и  $p = 101.325$  кПа вычислили энталпии образования  $\Delta H_f^\circ$  трех изученных ВПС и сетчатого ПУ. Энтропии образования  $\Delta S_f^\circ$  рассчитаны по абсолютным значениям энтропий  $S^\circ(T)$  изученных соединений. Последние получили по значениям  $S^\circ(T)-S^\circ(0)$  для них (табл. 3) и  $S^\circ(0)$ , которые грубо оценили, исходя из выводов работы [18].

Согласно этой работе, для многих полимеров  $S^\circ(0)$  составляет ~10% от значений  $S^\circ(T)-S^\circ(0)$  при 298.15 К. Функции Гиббса образования  $\Delta G_f^\circ$  вычисляли по значениям  $\Delta H_f^\circ$  и  $\Delta S_f^\circ$  при 298.15 К.

Значения всех величин, приведенных в табл. 5, относятся к процессам, один из которых приведен ниже в качестве примера – реакция образования сетчатого ПУ из простых веществ



(гр – графит).

#### Термодинамические параметры процесса получения ВПС из дицианового эфира бисфенола А и сетчатого ПУ

ВПС на основе сетчатого ПЦ и сетчатого ПУ образуются при поликлиотримеризации ДЦЭБА в среде сетчатого ПУ. Очевидно, что качество

**Таблица 3.** Термодинамические функции стеклообразных ВПС и сетчатого ПУ (в расчете на 1 моль повторяющихся звеньев) ( $p = 101.325$  кПа)

$T, K$	$C_p^\circ(T), \text{Дж}/\text{К моль}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^\circ(T) - S^\circ(0), \text{Дж}/\text{К моль}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
Образец 1				
5	9.56	0.012	3.191	0.004
10	64.20	0.177	23.90	0.061
15	149.3	0.698	65.04	0.277
20	255.1	1.697	121.7	0.737
25	358.1	3.235	189.9	1.512
30	459.6	5.280	264.3	2.648
40	665.7	10.91	424.9	6.083
50	851.4	18.50	593.5	11.17
100	1649	81.53	1435	62.03
150	2322	180.9	2233	153.9
200	3055	314.9	2999	284.8
250	4350	496.9	3805	454.4
298.15	5505	735.6	4675	658.4
340	6222	981.5	5446	870.2
Образец 2				
5	4.985	0.020	6.132	0.011
10	41.03	0.1252	19.23	0.067
15	93.96	0.4588	45.60	0.2252
20	158.1	1.082	81.02	0.5380
25	220.2	2.027	122.9	1.046
30	282.0	3.285	168.6	1.775
40	401.3	6.706	266.2	3.943
50	505.4	11.25	367.3	7.111
100	971.4	48.55	865.7	38.02
150	1373	107.2	1336	93.16
200	1801	186.4	1789	171.3
250	2360	289.3	2245	272.1
298.15	2985	418.8	2717	391.4
340	3618	557.9	3153	514.2
Образец 3				
5	4.73	0.005	1.58	0.001
10	30.01	0.086	11.81	0.031
15	68.27	0.328	30.84	0.134
20	112.5	0.779	56.53	0.350
25	156.3	1.452	86.34	0.7063
30	199.9	2.342	118.6	1.218
40	279.5	4.745	187.3	2.746
50	355.3	7.924	257.9	4.971
100	674.3	34.09	608.0	26.70
150	958.5	75.00	935.8	65.37
200	1254	130.2	1251	120.0
250	1578	200.7	1565	190.5
298.15	1949	285.3	1873	273.2
340	2384	376.1	2157	357.5

Таблица 3. Окончание

<i>T</i> , К	$C_p^\circ(T)$ , Дж/К моль	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$ , Дж/К моль	$-(G^\circ(T) - H^\circ(0))$ , кДж/моль
Образец 4				
5	15.52	0.0195	5.192	0.0065
10	98.00	0.2754	37.49	0.0995
15	216.7	1.043	98.00	0.4271
20	356.0	2.478	179.7	1.115
25	510.8	4.647	275.7	2.246
30	660.7	7.574	382.1	3.888
40	955.0	15.69	613.6	8.853
50	1233	26.61	856.2	16.20
100	2349	117.5	2071	89.64
150	3317	259.3	3208	221.9
200	4455	452.1	4309	409.9
250	6133	714.7	5475	654.0
298.15	7592	1046	6682	946.5
340	8780	1390	7762	1249

сетки зависит от соотношения в ВПС сеток сетчатого ПЦ и сетчатого ПУ. Расчеты выполнены для процесса, который можно представить следующим уравнением:



где  $m$  – количество молей ДЦЭБА,  $n$  – количество молей сетчатого ПУ для получения одного условного моля ВПС. Энталпия  $\Delta H_p^\circ$ , энтропия  $\Delta S_p^\circ$  и функция Гиббса  $\Delta G_p^\circ$  реакции для образования 1 моля ВПС изученных в настоящей работе составов представлены в табл. 6. Там же приведены мольные соотношения исходных реагентов, образующих в результате реакции соответствующий условный моль ВПС известного состава. Энталпия реакций при 298.15 К и  $p = 101.325$  кПа вычислена по энталпиям образования реагентов (табл. 5) при использовании литературных данных для ДЦЭБА и сетчатого ПЦ [4]; при других температурах  $\Delta H_p^\circ$  – по формуле Кирхгоффа. Энтропии реакций найдены по энтропиям реагентов (табл. 3), энтропии для ДЦЭБА и сетчатого ПЦ – данные работы [4]. Функции Гиббса реакций рассчитаны по значениям  $\Delta H_p^\circ$  и  $\Delta S_p^\circ$ . В изученной области температуры для ВПС-2 и ВПС-3  $\Delta G_p^\circ$  всюду отрицательна и ее численное значение таково, что можно сделать вывод о термодинамической совместности

ВПС. Для ВПС-1  $\Delta G_p^\circ > 0$ , что свидетельствует, наоборот, о термодинамической несовместимости сетчатых ПЦ и ПУ в ВПС указанного состава.

Стандартная функция Гиббса процесса (6) определяется энталпией и энтропией

$$\Delta G_p^\circ = \Delta H_p^\circ - T\Delta S_p^\circ \quad (7)$$

Видно (табл. 6), что основной вклад в  $\Delta G_p^\circ$  вносит энталпия процесса, а роль энтропийного фактора ( $T\Delta S_p^\circ$ ) относительно невелика. Очевидно, что энталпию процесса получения ВПС можно

Таблица 4. Подобранные параметры  $n$  и  $\theta_D$  в уравнении (3)

Образец, №	$n$	$\theta_D$ , К	$T_h - T_k^*$ , К	$\delta^{**}$ , %
1	45	61.15	7–11	0.8
2	26	70.62	6–12	1.1
3	16	65.42	8–12	0.9
4	47	62.45	6–11	1.2

\* Интервал температур, для которого подобраны  $n$  и  $\theta_D$  в уравнении (3).

\*\* Погрешность, с которой уравнение (3) описывает значения  $C_p^\circ$  в указанном интервале температур с подобранными  $n$  и  $\theta_D$ .

**Таблица 5.** Стандартные энталпии сгорания  $\Delta H_c^\circ$  и образования  $\Delta H_f^\circ$ , энтропии  $\Delta S_f^\circ$  и функции Гиббса  $\Delta G_f^\circ$  образования ВПС и сетчатого ПУ ( $T = 298.15$  К)

Образец, №	ММ повторяющегося полимерного звена	$-\Delta H_c^\circ$	$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta S_f^\circ$ , Дж/К моль	$-\Delta G_f^\circ$ , кДж/моль
		кДж/моль			
1	3044.07	$88689.2 \pm 38.0$	$13600.1 \pm 38.0$	$18868 \pm 9.6$	$7974.6 \pm 24.9$
2	1917.16	$55325.4 \pm 12.9$	$8078.9 \pm 12.9$	$10345.5 \pm 5.8$	$4994.3 \pm 10.9$
3	1399.11	$40752.2 \pm 22.2$	$4781.7 \pm 22.2$	$7284.2 \pm 3.9$	$2609.9 \pm 13.5$
4	4311.64	$123113.8 \pm 64.8$	$22912.0 \pm 64.8$	$27947.0 \pm 13.4$	$14579.6 \pm 48.2$
Сетчатый ПЦ [4]	834.94	$25819.5 \pm 22.5$	$251.0 \pm 22.5$	$3245.4 \pm 9.6$	$-716.6 \pm 25.5$

**Таблица 6.** Термодинамические характеристики процесса получения ВПС различного состава по реакции  $m$  ДЦЭБА +  $n$  сетчатый ПУ  $\rightarrow$  ВПС в расчете на условный моль ВПС ( $p = 101.325$  кПа)

$T, K$	Физическое состояние реагентов	$-\Delta H_p^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta S_p^\circ$ , Дж/К моль	$-\Delta G_p^\circ$ , кДж/моль
1.0938 мол. ДЦЭБА + 0.6354 мол. СПУ $\rightarrow$ СПЦ/СПУ (образец 1)				
100	к; с; с	-828.7	34.2	-832.1
200	к; с; с	-827.9	37.1	-835.3
298.15	к; с; с	-839.2	-1.6	-838.7
400	ж; с; с	-834.9	14.2	-840.5
2.0664 мол. ДЦЭБА + 0.3112 мол. СПУ $\rightarrow$ СПЦ/СПУ (образец 2)				
100	к; с; с	1154	68.60	1147
200	к; с; с	1161	114.7	1138
298.15	к; с; с	1173	170.8	1123
400	ж; с; с	1241	337.2	1106
2.5134 мол. ДЦЭБА + 0.1622 мол. СПУ $\rightarrow$ СПЦ/СПУ (образец 3)				
100	к; с; с	1316	80.38	1308
200	к; с; с	1323	131.5	1297
298.15	к; с; с	1339	194.0	1281
400	ж; с; с	1421	417.1	1254

Примечание.  $m > 1$ , поскольку 1 моль ДЦЭБА циклотримеризуется в 0.333 моля соответствующего циклотримера. СПЦ – сетчатый полицианурат, СПУ – сетчатый полиуретан.

представить суммой двух слагаемых: энталпия поликлопримеризации ДЦЭБА  $\Delta H_1^\circ$  и энталпия взаимодействия сетчатого ПЦ и сетчатого ПУ  $\Delta H_2^\circ$ . Отсюда

$$\Delta H_2^\circ = \Delta H_p^\circ - \Delta H_1^\circ \quad (8)$$

Термодинамические параметры поликлопримеризации ДЦЭБА для области 0–400 К вычислены по соответствующим калориметрическим данным авторами работы [4]. Для реакции 3 ДЦЭБА (к) —> сетчатый ПЦ (с) при 298.15 К  $\Delta H_1^\circ = -576$  кДж/моль.

Представляет интерес рассчитать  $\Delta H_2^\circ$  для процессов образования ВПС-1–ВПС-3. Подставив в уравнение (8) соответствующие значения  $\Delta H_p^\circ$  (табл. 6) и  $\Delta H_1^\circ$  [4] для 298.15 К, получили для процесса образования ВПС  $\Delta H_2^\circ = 1032, -776$  и  $-856$  кДж/моль (ВПС-1, ВПС-2 и ВПС-3). Таким образом, в случае для ВПС-2 и ВПС-3 имеют место сравнительно большие энергии связывания сеток сетчатого ПЦ и сетчатого ПУ, а для ВПС-1 – значительные энергии отталкивания формирующих его сеток. Выявленные факты убедительно подтверждают выводы работ [3, 5] о совместимости компонентов исследованных ВПС при содержании сетчатого ПЦ > 40 мас. %.

#### *Зависимость*

*“термодинамические свойства–состав ВПС”*  
*и “термодинамические характеристики*  
*процессов образования ВПС–состав ВПС”*

Анализ значений термодинамических функций (табл. 3) показал, что они линейно изменяются в зависимости от состава ВПС при постоянной температуре и стандартном давлении. Уравнения (9)–(12) являются изотермами теплоемкости ВПС в зависимости от мольной доли  $m$  сетчатого ПУ в ВПС:

$$C_p^\circ (100 \text{ K}) = 1999.5m + 356.20 \quad (9)$$

$$C_p^\circ (150 \text{ K}) = 2815.6m + 507.93 \quad (10)$$

$$C_p^\circ (200 \text{ K}) = 3815.9m + 628.34 \quad (11)$$

$$C_p^\circ (298.15 \text{ K}) = 6792.3m + 924.83 \quad (12)$$

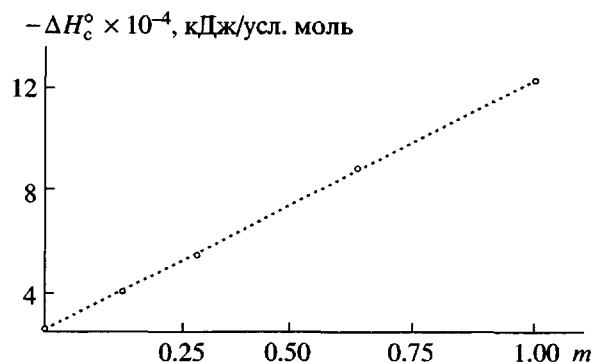


Рис. 2. Изотерма зависимости стандартных энталпий сгорания ВПС от мольной доли  $m$  сетчатого ПУ.

Теплоемкость  $C_p^\circ$  представлена в Дж/К моль в расчете на условный моль ВПС. Отклонения экспериментальных значений  $C_p^\circ$  для изученных ВПС от рассчитанных по уравнениям (9)–(12) при соответствующих температурах варьируют от  $\pm 0.3$  до  $0.6\%$ . Несколько больше оно для 298.15 К ( $2.5\%$ ); это связано с тем, что если при  $T < 200$  К все ВПС стеклообразные, то при  $T > 200$  К, и, в частности при 298.15 К все объекты (кроме сетчатого ПЦ) находятся на разных стадиях расстекловывания, следовательно, физические состояния сравниваемых ВПС не вполне одинаковы.

Ниже приведены зависимости других термодинамических функций ВПС как функции содержания в их составе сетчатого ПУ в мольных долях. В этом случае ограничимся изотермами для 298.15 К:

$$H^\circ(298.15) - H^\circ(0) = 911.01m + 140.87 \quad (13)$$

$$S^\circ(298.15) - S^\circ(0) = 5747.2m + 955.11 \quad (14)$$

$$-[G^\circ(298.15) - H^\circ(0)] = 802.73m + 143.94, \quad (15)$$

где  $m$  – число мольных долей сетчатого ПУ в составе ВПС. Отклонения экспериментальных точек ВПС от соответствующих прямых не превышает для энталпии  $0.65\%$ , для энтропии  $-0.5\%$  и для функции Гиббса  $-0.2\%$ . Уравнения (13)–(15) дают возможность с хорошей точностью рассчитать значения любых функций для ВПС любого состава в области 60–340 К.

На рис. 2 представлена зависимость стандартной энталпии сгорания ВПС от мольной доли сетчатого ПУ в составе ВПС в расчете на условный моль ВПС при 298.15 К. Видно, что  $\Delta H_c^\circ$  убывает по линейному закону по мере того, как в ВПС возрастает доля сетчатого ПУ. Зависимость  $\Delta H_c^\circ$  от  $m$  описывается уравнением

$$\Delta H_c^\circ = -98354m - 25088 \quad (16)$$

В уравнении (16)  $\Delta H_c^\circ$  имеет размерность кДж/моль,  $m$  – в мольных долях сетчатого ПУ. Различие вычисленных по уравнению (16) значений  $\Delta H_c^\circ$  ВПС и измеренных экспериментально (табл. 5) не превышают  $\pm 0.4\%$ .

Ниже приведены соответствующие уравнения для энталпии, энтропии и функции Гиббса образования

$$\Delta H_f^\circ = -21138m - 1192.9 \quad (17)$$

$$\Delta S_f^\circ = -24865m - 2994.7 \quad (18)$$

$$\Delta G_f^\circ = -13724m - 299.94 \quad (19)$$

Отклонения, вычисленные по уравнениям (17)–(19) и экспериментальным значениям величин (табл. 5), находятся в пределах  $\pm 4\%$  для уравнений (17), (18) и  $\pm 7\%$  – для уравнения (19).

Простой зависимости термодинамических характеристик процессов образования ВПС от соотношения сеток сетчатого ПЦ и сетчатого ПУ, выраженного в мольных долях, исходя из условного моля или через массовые доли, получить не удается. Однако интересно, что если на зависимости  $\Delta G_p^\circ$  от  $m$  точки  $\Delta G_p^\circ$ , соответствующие  $m = 0.3112$  и  $0.6354$ , соединить прямой, то инверсия знака функции Гиббса и равенство ее нулю имеют место при  $m = 0.50$ . Получилось, что при  $m < 0.50$   $\Delta G_p^\circ < 0$ , т.е. имеет место термодинамическая совместимость сеток сетчатого ПЦ и сетчатого ПУ, составляющих ВПС, а при  $m > 0.5$ , наоборот,  $\Delta G_p^\circ > 0$  и, следовательно, проявляется термодинамическая несовместимость сеток.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и другие аналогичные материалы. М.: Мир, 1984.
- Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка, 1979.
- Balta Calleja F.J., Privalko E.G., Sukhorukov D.I., Fainleib A.M., Sergeeva L.M., Shantalii T.A., Shtompel' V.I., Monleon Pradas M., Gallego Ferrer G., Privalko V.P. // Polymer. 2000. V. 41. № 12. P. 4699.
- Лебедев Б.В., Арон Б.М., Кипарисова Е.Г., Рабинович И.Б., Панкратов В.А., Виноградова С.В., Коршиак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2694.
- Fainleib A., Kozak N., Grigoryeva O., Nizelskii Yu., Grytsenko V., Pissis P., Boiteux G. // Polym. Degrad. Stab. (in press).
- Varushchenko R.M., Druzinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodynamics. 1997. V. 29. № 3. P. 623.
- McGlashan M.L. // J. Chem. Thermodynamics. 1990. V. 22. № 3. P. 653.
- Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: МГУ, 1966. Ч. 2.
- Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1351.
- Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. С. 14.
- Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
- Изотов А.Д., Шеберинева О.В., Гавричев К.С. // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
- Lebedev B.V., Kulagina T.G. // J. Chem. Thermodynamics. 1997. Т. 29. № 2. С. 595.
- Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 9. С. 1430.
- Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
- Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1989.
- Термические константы веществ. Справочник / Под. ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1965–1972. Вып. 1–6.
- Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 641.

# Thermodynamics of Interpenetrating Polymer Networks Based on Crosslinked Poly(cyanurate) and Poly(urethane) in the Range from $T \rightarrow 0$ to 340 K

**B. V. Lebedev, T. G. Kulagina\*, T. A. Bykova\*, A. M. Fainleib\*\*,  
V. V. Gritsenko\*\*, and L. M. Sergeeva\*\***

\*Research Institute of Chemistry, Lobachevskii Nizhni Novgorod State University,  
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

\*\*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine

**Abstract**—The temperature dependences of heat capacity of interpenetrating polymer networks based on crosslinked poly(cyanurate) and poly(urethane) that were derived from glycerol, 2,4-tolylene diisocyanate, and oligo(oxytetramethylene glycol) ( $M_n = 10^3$ ) in the 6–340 K range were studied using adiabatic vacuum calorimetry with a precision of about 0.2%. Using a calorimeter equipped with a static bomb and an isothermal shell, the energies of combustion of the crosslinked PU and of the three samples of interpenetrating polymer networks containing 10, 30, and 50 wt % of the crosslinked poly(cyanurate) were measured. On the basis of the experimental data, the thermodynamic functions of the research subjects  $H^\circ(T)$ – $H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)$ – $S^\circ(0)$ , and  $G^\circ(T)$ – $H^\circ(0)$  for the range from  $T \rightarrow 0$  to  $T = 340$  K were calculated and the standard enthalpies of combustion  $\Delta H_c^\circ$  and the thermodynamic parameters of formation  $\Delta H_f^\circ$ ,  $\Delta S_f^\circ$ , and  $\Delta G_f^\circ$  at 298.15 K were determined. The data obtained were used to calculate enthalpy  $\Delta H_p^\circ$ , entropy  $\Delta S_p^\circ$ , and the Gibbs functions  $\Delta G_p^\circ$  for the preparation of interpenetrating polymer networks through the reaction of crosslinked poly(cyanurate) and bisphenol A di-cyanate ester (with a content of poly(cyanurate) in the networks of 10, 30, 50 wt %) in the range from  $T \rightarrow 0$  to  $T = 340$  K. It was shown that the isotherms of diverse thermodynamic properties of interpenetrating polymer networks plotted versus their composition, in particular, the molar fraction of the crosslinked PU per conditional mole, can be described by straight lines. This makes it possible to estimate the thermodynamic behavior of interpenetrating polymer networks of any compositions at standard pressure within a wide temperature range.