

Термодинамика полиолефинов

Б.В.Лебедев

Научно-исследовательский институт химии при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп.5, факс (831-2) 35–6480

Рассмотрены термодинамические свойства полиэтилена, полидейтероэтилена, полипропилена, полибутена-1, полипентена-1, поли-3-метилбутена-1, полигексена-1, полиизобутилена, поли-4-метилпентена-1, полидецена-1 и термодинамические параметры реакций их получения для области 0–600 К. Приведены рекомендованные значения термодинамических величин. Описаны закономерности изменения термодинамических свойств и параметров реакций получения полиолефинов в зависимости от состава и структуры исходных мономеров и полимеров, их физического состояния и температуры при стандартном давлении.

Библиография — 115 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1124
II. Элементы термодинамики полимеризации и полимеров	1125
III. Калориметрические методы исследований	1127
IV. Теплоемкость	1127
V. Термодинамические параметры плавления	1131
VI. Параметры стеклования и стеклообразного состояния	1133
VII. Термодинамические функции	1135
VIII. Термохимические характеристики	1139
IX. Термодинамические параметры реакций получения полиолефинов	1139
X. Основные закономерности и особенности термодинамических свойств полиолефинов и параметров реакций их получения	1143

I. Введение

Использование олефинов разнообразного состава и строения в реакциях полимеризации и сополимеризации открывает большие возможности получения полиолефинов с новыми, ценными эксплуатационными свойствами.¹ В этой связи проводятся широкие научные и прикладные исследования по синтезу исходных мономеров, изучению свойств образующихся полиолефинов и их применению.^{1–4} Одним из преобладающих в настоящее время направлений таких исследований является поиск соответствующих каталитических систем, изучение кинетики и механизма реакций полимеризации и сополимеризации и выявление влияния способов получения полиолефинов на их физические свойства.^{1,5} Эффективность научных и прикладных разработок существенно повышается, если использовать достижения термодинамики полимеров и полимеризации. В Предисловии к американскому изданию книги Х.Савады «Термодинамика полимеризации» редактор профессор К.Ф.О’Дрисколл справедливо отметил, что любое описание полимеризации, не включающее термодинамику, не полно, а решение некоторых

проблем без термодинамического анализа вообще невозможно.⁶ Следует отметить, что к настоящему времени роль термодинамики в понимании процессов полимеризации осознана и термодинамические аспекты полимеризации систематически используются для решения актуальных проблем химии полимеров. К сожалению, не всегда имеются подходящие данные о термодинамических свойствах полимеров и соответствующих мономеров. Эти данные могут быть получены в основном в результате специфических и трудоемких прецизионных калориметрических исследований. Большинство таких исследований не носит систематического характера. Следствием этого является разобщенность полученных результатов в периодической научной печати. Термодинамические основы технологии синтеза полимеров можно использовать в научных и прикладных разработках (см., например,^{7,8}). Особую ценность представляют выявленные зависимости термодинамических свойств и параметров реакций от состава и структуры реагентов, поскольку они могут успешно использоваться для оценок соответствующих величин еще не изученных полимеров и реакций полимеризации (например, описанных в публикациях^{9,10}).

Цель настоящей работы состоит в анализе, критическом отборе и обобщении термодинамических свойств полиолефинов и параметров реакций их получения в широкой области температур; выявлении зависимостей указанных свойств и параметров реакций от состава и структуры реагентов, их физических состояний и температуры при стандартном давлении.

Общие сведения о рассмотренных в работе полимерах приведены в табл. 1. Все полиолефины — высокомолекулярные соединения, что исключает влияние молекулярной массы

Б.В.Лебедев. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией термодинамики полимеров НИИ химии при ННГУ. Телефон (831–2)65–6450. E-mail: lebedev@nnov.sovam.com
Область научных интересов: термодинамика полимеров и полимеризации, точная калориметрия.

Дата поступления 7 мая 1996 г.

Таблица 1. Общие сведения о рассмотренных полиолефинах.

Название	Повторяющееся мономерное звено		Микро- структура (тактич- ность)
	формула	масса	
Полиэтилен	—C ₂ H ₄ —	28.054	—
Полидейтеро- этилен	—C ₂ D ₄ —	32.086	—
Полипропилен	—C ₃ H ₆ —	42.080	Атактиче- ский, изотак- тический, синдиотак- тический
Полибутен-1	—C ₄ H ₈ —	56.104	Изотакти- ческий
Полиизо- бутилен ^a	—C ₄ H ₈ —	56.104	—
Полипентен-1	—C ₅ H ₁₀ —	70.134	Изотакти- ческий
Поли-3-метил- бутен-1	—C ₅ H ₁₀ —	70.134	»
Полигексен-1	—C ₆ H ₁₂ —	84.163	»
Поли-4-метил- пентен-1	—C ₆ H ₁₂ —	84.163	»
Полидецен-1	—C ₁₀ H ₂₀ —	140.268	»

^a Аморфный образец; во всех остальных случаях образцы частично кристаллические.

на их термодинамические свойства и параметры реакций полимеризации исходных мономеров. Расчеты и оценки термодинамических величин сделаны на 1 моль повторяющихся мономерных звеньев макромолекул. В таблицах термодинамических свойств и процессов обычно значения величин приведены для аморфного и кристаллического состояний; при необходимости они могут быть легко оценены для любой степени кристалличности.

II. Элементы термодинамики полимеризации и полимеров

В любом физическом состоянии реальные полимеры находятся в состоянии метастабильного термодинамического равновесия,¹¹ поэтому к ним, как и к другим метастабильным системам, применимы методы исследования классической термодинамики.¹² В частности, теория протекания и равновесия химических реакций, основанная на втором начале термодинамики, полностью применима к процессам полимеризации.^{13, 14} Термодинамическими параметрами реакций полимеризации являются следующие характеристики: термодинамическая константа полимеризационно-деполимеризационного равновесия K_{pol}° и равновесная концентрация мономера $[M]_{\text{e}}^{\circ}$ в равновесной реакционной смеси; энтальпия $\Delta_{\text{pol}}H^{\circ}(T)$, энтропия $\Delta_{\text{pol}}S^{\circ}(T)$ и функция Гиббса $\Delta_{\text{pol}}G^{\circ}(T)$ полимеризации; верхняя (T_{ceil}°) или нижняя (T_{low}°) предельные температуры полимеризации.^{6, 13–15} Кругом в верхнем индексе указывает на то, что рассматриваются термодинамические параметры процесса полимеризации, происходящего при стандартном давлении $p^{\circ} = 101.325$ кПа.

Закон действующих масс для реакции полимеризации выражается следующим соотношением:

$$K_{\text{pol}}^{\circ} = \frac{1}{[M]_{\text{e}}^{\circ}}. \quad (1)$$

В свою очередь, K_{pol}° и $[M]_{\text{e}}^{\circ}$ связаны со стандартным значением функции Гиббса полимеризации уравнением Вант-Гоффа.

Равновесную концентрацию мономера можно выразить через энтальпию и энтропию полимеризации

$$\ln [M]_{\text{e}}^{\circ} = \frac{\Delta_{\text{pol}}H^{\circ}(T)}{RT} - \frac{\Delta_{\text{pol}}S^{\circ}(T)}{R},$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Это уравнение часто используют для получения значений $\Delta_{\text{pol}}H^{\circ}(T)$ и $\Delta_{\text{pol}}S^{\circ}(T)$, принимая, что в интервале температур измерения энтальпия и энтропия не зависят от температуры. При этом условии по данным о $[M]_{\text{e}}^{\circ}$, измеренным при нескольких температурах, строят график $\ln [M]_{\text{e}}^{\circ} - 1/T$. Обычно это прямая линия, поэтому

$$\Delta_{\text{pol}}H^{\circ}(\Delta T) = -R \operatorname{tg} \alpha,$$

$$\Delta_{\text{pol}}S^{\circ}(\Delta T) = R \lim_{(1/T) \rightarrow 0} (\ln [M]_{\text{e}}^{\circ}),$$

здесь α — угол наклона прямой к оси абсцисс. Энтальпия и энтропия полимеризации — средние значения величин в интервале температур измерения $[M]_{\text{e}}^{\circ}$.

Температурные зависимости K_{pol}° и $[M]_{\text{e}}^{\circ}$ выражаются уравнением Вант-Гоффа изобары реакции.

Степень влияния температуры на $[M]_{\text{e}}^{\circ}$ определяется численным значением и знаком энтальпии полимеризации. Чем больше численное значение $\Delta_{\text{pol}}H^{\circ}$, тем сильнее изменяется $[M]_{\text{e}}^{\circ}$, причем если $\Delta_{\text{pol}}H^{\circ} < 0$, то $[M]_{\text{e}}^{\circ}$ увеличивается с ростом температуры, и наоборот. Все реакции получения полиолефинов экзотермичны, поэтому для них с понижением температуры равновесный выход полимера увеличивается.

Влияние давления на константу полимеризационно-деполимеризационного равновесия K_N , выраженную через молярную долю концентрации мономера в реакционной смеси, описывается уравнением:^{11, 16}

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta_{\text{pol}}V}{RT},$$

где $\Delta_{\text{pol}}V$ — разность молярных объемов полимера и мономера при заданных температуре и давлении. Для умеренных давлений (p) можно использовать приближенное соотношение

$$\ln K_N = \ln K_N^{\circ} - \frac{\Delta_{\text{pol}}V^{\circ}p}{RT},$$

где $\Delta_{\text{pol}}V^{\circ}$ — разность молярных объемов полимера и мономера при стандартном давлении. Поскольку при полимеризации олефинов $\Delta_{\text{pol}}V^{\circ} < 0$, то повышение давления благоприятствует выходу полимеров. Данное уравнение применимо для случая, когда давление равно десяткам и даже сотням атмосфер.

Зависимости энтальпии, энтропии и функции Гиббса от температуры выражаются уравнениями Кирхгоффа и Гиббса–Гельмгольца.¹⁶

Влияние температуры на $\Delta_{\text{pol}}H^{\circ}(T)$ и $\Delta_{\text{pol}}S^{\circ}(T)$ определяется численными значениями и знаком $\Delta C_p^{\circ}(T)$ и $\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}$, а влияние ее на $\Delta_{\text{pol}}G^{\circ}(T)$ — численным значением и знаком $\Delta_{\text{pol}}H^{\circ}(T)$. При реакциях полимеризации олефинов $\Delta C_p^{\circ}(T)$ и $\Delta_{\text{pol}}H^{\circ}(T)$ обычно отрицательны. Это приводит к тому, что с ростом температуры численные значения $\Delta_{\text{pol}}H^{\circ}(T)$ и $\Delta_{\text{pol}}S^{\circ}(T)$ увеличиваются, оставаясь отрицательными, а $\Delta_{\text{pol}}G^{\circ}(T)$ уменьшается, следовательно, уменьшается термодинамически равновесный выход полимера; с понижением температуры, наоборот, он увеличивается.

Зависимости энтальпии, энтропии и функции Гиббса от давления выражаются следующими уравнениями:^{17–20}

$$\Delta_{\text{pol}}H = \Delta_{\text{pol}}H^\circ + \int_{p^\circ}^p \Delta_{\text{pol}}V(p)dp - T \int_{p^\circ}^p \left[\frac{\partial \Delta_{\text{pol}}V(p)}{\partial T} \right]_p dp,$$

$$\Delta_{\text{pol}}S = \Delta_{\text{pol}}S^\circ - \int_{p^\circ}^p \left[\frac{\partial \Delta_{\text{pol}}V(p)}{\partial T} \right]_p dp,$$

$$\Delta_{\text{pol}}G = \Delta_{\text{pol}}G^\circ + \int_{p^\circ}^p \Delta_{\text{pol}}V(p)dp,$$

где p° — стандартное давление.

При полимеризации олефинов $\Delta_{\text{pol}}H^\circ(T)$ и $\Delta_{\text{pol}}S^\circ(T)$ отрицательны, а с ростом температуры энтропийный фактор $T\Delta_{\text{pol}}S^\circ(T)$ растет быстрее, чем $\Delta_{\text{pol}}H^\circ(T)$, поэтому при верхней предельной температуре T_{ceil}° энтальпия и энтропийный фактор становятся равными по величине и $\Delta_{\text{pol}}G^\circ(T_{\text{ceil}}) = 0$. Можно показать, что при умеренных давлениях

$$\ln T_{\text{ceil}} = \ln T_{\text{ceil}}^\circ + \frac{\Delta_{\text{pol}}V^\circ(T_{\text{ceil}}^\circ)p}{\Delta_{\text{pol}}H^\circ(T_{\text{ceil}}^\circ)}.$$

Давление может быть равно десяткам, а в некоторых случаях даже тысячам атмосфер.¹¹ При $T < T_{\text{ceil}}^\circ$ равновесие реакции полимеризации смещено в сторону образования полимера, а при $T > T_{\text{ceil}}^\circ$, наоборот, — в сторону исходного мономера. При температурах, близких к T_{ceil}° и более высоких, полимер при наличии кинетических условий быстро деполимеризуется до исходного мономера.^{13–15} Поскольку для реакции полимеризации олефинов $\Delta_{\text{pol}}V^\circ(T_{\text{ceil}}^\circ)$ и $\Delta_{\text{pol}}H^\circ(T_{\text{ceil}}^\circ)$ отрицательны, то их отношение положительно, следовательно, с ростом давления T_{ceil}° увеличивается. Это приводит к расширению области температур, благоприятствующих полимеризации, и к термодинамической устойчивости полимера.

Теплоемкость — одна из важнейших термодинамических величин, входящих в ключевые термодинамические соотношения.^{16, 21, 22}

К настоящему времени разработан ряд квантовых теорий теплоемкости цепных структур — линейных полимеров: теория Стокмайера–Хечта,²³ основанная на анализе колебательного спектра решетчатой, образованной полимерными цепями; теория теплоемкости цепных структур Тарасова,²⁴ фундамент которой составляет анализ колебательного спектра одномерного континуума (жесткой струны); теория Лифшица,²⁵ базирующаяся также на рассмотрении колебательного спектра одномерного континуума. В отличие от Тарасова, Лифшиц в качестве одномерного континуума выбрал тонкие стержни (иглы). Все названные теории теплоемкости критически проанализированы Годовским,²⁶ убедительно показавшим, что теория теплоемкости Лифшица наиболее физически обоснована. Однако широкое практическое использование получила все-таки теория Тарасова.²⁴ Аналитически она выражается следующим уравнением:

$$C_{v1,3} = D_1 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) - \frac{\theta_3}{\theta_1} \left[D_1 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - D_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right], \quad (2)$$

где D_1 и D_3 — символы функций теплоемкости Тарасова и Дебая соответственно, θ_1 и θ_3 — характеристические температуры по Тарасову и Дебаю, θ_3/θ_1 — отражает степень взаимодействия цепей. Обобщенное выражение функций теплоемкости Тарасова и Дебая имеет вид²⁴

$$C_{vm} = 3mR \left(\frac{T}{\theta_m} \right)^m \int_0^{\theta_m/T} \frac{(\theta_m/T)^{m+1} \exp(\theta_m/T)}{[\exp(\theta_m/T) - 1]^3} d \frac{\theta_m}{T},$$

где $m = 1$ или 3 .

Черноплековым²⁷ составлены таблицы теплоемкости цепных структур, которые значительно облегчают практические расчеты скелетного вклада в теплоемкость цепных

полимеров. Характеристические температуры θ_1 и θ_3 обычно определяют обратным расчетом по данным экспериментальных измерений теплоемкости конкретных полимеров в некотором температурном интервале. Особенно плодотворно уравнение (2) использовано Вундерлихом с сотр., например в работах^{28, 29}, для расчета теплоемкости линейных полимеров в широкой области температур (часто от 0 до 1000 К). Вклад атомных колебаний в теплоемкость полимеров вычислялся по данным колебательных спектров с использованием функции теплоемкости Эйнштейна.

Абсолютное значение энтропии $S^\circ(T)$ полимеров выражается следующим уравнением:

$$S^\circ(T) = S^\circ(0) + \int_0^T C_p^\circ(T) d \ln T + \sum \Delta_{\text{tr}}S^\circ,$$

где $S^\circ(0)$ — нулевая (остаточная) энтропия полимера при $T = 0$ К, $C_p^\circ(T)$ — температурная зависимость теплоемкости, $\Delta_{\text{tr}}S^\circ$ — энтропия фазовых переходов.

Для стеклообразных и частично кристаллических полимеров $S^\circ(0)$ не равна нулю из-за несовершенства кристаллов, термодинамически неравновесных конфигураций макромолекул, замороженных при температуре стеклования полимеров T_g° , и некоторых других возможных факторов. Попытки теоретической оценки $S^\circ(0)$, предпринятые в работах^{30–32}, приводят обычно к значениям от 10 до 20 Дж · К^{–1} · моль^{–1}. Строго говоря, нулевая энтропия кристаллического полимера не равна нулю также из-за несовершенства кристаллов и из-за того, что полимер представляет собой смесь макромолекул разной массы.^{11, 33} Однако, как было показано в статье³¹, соответствующая энтропия смешения у полимеров в любом физическом состоянии близка к нулю в случаях, когда средняя степень полимеризации более ста. Полагают, что можно без существенной ошибки пренебречь величиной $S^\circ(0)$ у полимеров со степенью кристалличности 100%.

Авторами исследований^{34–36} разработан способ оценки $S^\circ(0)$ полимеров в аморфном состоянии по данным калориметрических измерений частично кристаллических полимеров. К настоящему времени по результатам соответствующих калориметрических экспериментов получены значения $S^\circ(0)$ более чем для 100 стеклообразных полимеров разного химического состава и структуры. Эти результаты в основном подтверждают теоретические оценки. Оказалось, что в большинстве случаев $S^\circ(0)$ равна ~10% от $S^\circ(298.15$ К) соответствующих полимеров в аморфном состоянии. Интересно также, что $S^\circ(0)$ составляет от 10 до 80% (в большинстве случаев ~50%) от энтропии плавления соответствующих полимеров с $\alpha = 100\%$ (см.^{11, 33}). Пренебрегать значением $S^\circ(0)$ в точных термодинамических расчетах нельзя.

В работах^{37–39} установлено, что основной вклад в $S^\circ(0)$ вносит конфигурационная энтропия S_{conf}° , причем часто $S_{\text{conf}}^\circ \simeq S^\circ(0)$. Показано также, что S_{conf}° можно легко оценить по формуле³⁷

$$S_{\text{conf}}^\circ = \int_{T_2^\circ}^{T_g^\circ} \Delta C_p^\circ(T_g^\circ) d \ln T, \quad (3)$$

где $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ)$ — увеличение теплоемкости при расстекловывании полимера при T_g° , а T_2° — температура Кауцмана,^{37, 40} причем $T_g^\circ/T_2^\circ \simeq 1.29$. Значения величин в формуле (3) могут быть получены экспериментально.

Таким образом, разработанные методы оценки $S^\circ(0)$ позволили преодолеть существенные трудности в расчетах $S^\circ(T)$ и $\Delta_{\text{pol}}S^\circ(T)$, что, в свою очередь, открыло пути полноценного использования калориметрических данных для расчета полимеризационно-деполимеризационного равновесия.

III. Калориметрические методы исследований

1. Калориметрия сжигания

Энтальпии полимеризации олефинов рассчитаны в основном с использованием экспериментальных данных об энергиях сгорания мономеров и соответствующих полимеров. Реагенты сжигали в бомбовых калориметрах.^{41–45} Типичные условия измерений энергий сгорания опубликованы в статье⁴⁶. Использован калориметр с изотермической оболочкой и статической бомбой. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работе⁴².

2. Адиабатическая вакуумная калориметрия

Температурные зависимости теплоемкости, температуры и энтальпии физических превращений в области низких и средних температур изучены в адиабатических вакуумных калориметрах.^{47–51} Ряд олефинов и полиолефинов изучен в адиабатическом, полностью автоматизированном вакуумном калориметре, конструкция и методика работы которого описаны в публикациях^{51–53}.

3. Динамическая калориметрия

Обычно для измерений методом динамической калориметрии используют автоматизированный дифференциальный калориметр, работающий по принципу тройного теплового моста.⁵⁴ Конструкция и методика работы описаны в публикациях^{55,56}. Особенностью измерений C_p° в этом калориметре является его калибровка при каждом отдельном измерении.

Чувствительность калориметра повышена до $1.3 \cdot 10^{-2}$ Дж·К⁻¹ и погрешность измерений теплоемкости уменьшена до 1–4%. Однако поскольку в экспериментах, проведенных авторами работы⁵⁷, теплоемкость исследуемых веществ в интервале 250–340 К измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре с погрешностью 0.2%, а условия измерений в динамическом калориметре подбирали так, чтобы в указанном интервале температур результаты C_p° , полученные на обоих калориметрах, совпадали, то авторы работы⁵⁷ полагали, что при $T > 340$ К C_p° , измеренная в динамическом калориметре, имеет погрешность в пределах 0.5–1.5%.

Выявлено, что аппаратура и методика измерений позволяют получать C_p° веществ в твердом и жидком состояниях с погрешностью до 1%, измерять температуры физических превращений с погрешностью до 1.0 К, а энтальпии превращений — до 0.8%.³⁰

IV. Теплоемкость

Теплоемкость C_p° полиолефинов в области от 5–10 до 350 К изучена, как правило, в вакуумных адиабатических калориметрах, а при $T > 350$ К — в динамических калориметрах. В вакуумных адиабатических калориметрах обычно получали от 90 до 150 экспериментальных точек C_p° в 10–25 сериях. В калориметрическую ампулу помещали от 2 до 6 г исследуемого вещества. Теплоемкость образцов составляла 50–70% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Усреднение экспериментальных значений C_p° проводили методом наименьших квадратов. Разброс точек около соответствующих усредняющих кривых составлял 0.7% в интервале 5–30 К, 0.07% в интервале 30–150 К и 0.02% в интервале 150–340 К. При изучении веществ в динамическом калориметре измерения C_p° проводили в условиях непрерывного нагрева калориметра с веществом. Скорость нагрева для одного и того же вещества в разных сериях

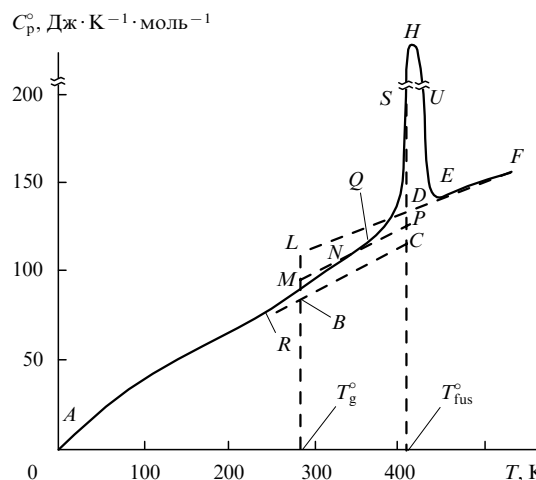


Рис. 1. Типичная температурная зависимость теплоемкости частично кристаллического полимера на примере изотактического полибутена-1.^{69–71}

Состояние полимера: ABC — кристаллический, $\alpha = 100\%$, AB — стеклообразный, LD — высокоэластический, DEF — жидкий, AR — частично кристаллический (форма I, $\alpha \approx 77\%$; аморфная часть в стеклообразном состоянии), RNQ — то же, но аморфная часть полимера в высокоэластическом состоянии; QSHUE — кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллов формы I.

измерений варьировали от $16.7 \cdot 10^{-3}$ до $8.3 \cdot 10^{-3}$ К·с⁻¹. Время одного измерения составляло ~ 20 –25 с.

Все изученные полиолефины — частично кристаллические полимеры, за исключением полностью аморфных полиизобутилена и полигексена-1.

На рис. 1 приведена типичная температурная зависимость теплоемкости частично кристаллических полимеров. Видно, что теплоемкость смеси стеклообразного и кристаллического состояний плавно увеличивается в интервале от температуры начала измерений 6 К до температуры начала расстекловывания аморфной части образца 260 К (AR). В температурном интервале расстекловывания C_p° сравнительно резко увеличивается с повышением температуры (RN), а затем плавно возрастает до температуры начала плавления кристаллической части полимера (NQ). Плавление кристаллов обуславливает аномальную зависимость теплоемкости в интервале плавления (QSHUE). Теплоемкость расплава полимера растет с повышением температуры (EF). Прежде чем перейти к анализу опубликованных данных о теплоемкости полиолефинов, сделаем несколько замечаний о методах определения степени кристалличности полимеров.

Степень кристалличности полиолефинов α определяется, как правило, по калориметрическим данным с использованием следующих уравнений:^{26, 58, 59}

$$\alpha = 100 \left(1 - \frac{\Delta C_p^\circ(\alpha)}{\Delta C_p^\circ(\alpha=0)} \right), \quad (4)$$

$$\alpha = 100 \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\alpha)}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\alpha=100\%)}, \quad (5)$$

где $\Delta C_p^\circ(\alpha)$ и $\Delta C_p^\circ(\alpha=0)$ — соответственно увеличение теплоемкости при температуре стеклования T_g° частично кристаллического и полностью аморфного ($\alpha=0$) полимера; $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\alpha)$ и $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\alpha=100\%)$ — энтальпии плавления полимера со степенью кристалличности α и полностью кристаллического полимера.

Значения $\Delta C_p^\circ(\alpha)$ и $\Delta C_p^\circ(\alpha=0)$ получены графическим методом (отрезки BM и BL на рис. 1). Точка B найдена линейной экстраполяцией температурной зависимости теп-

ния теплоемкости с ростом температуры: 0–60 K (*AB*) — на этом участке C_p быстро увеличивается; 60–200 K (*BS*) — интервал, в котором C_p является линейной функцией температуры, имеющийся практически у всех цепных полимеров; 200–350 K (*SC*) — участок, на котором скорость изменения C_p больше, чем на предшествующем участке, что может быть связано с расстекловыванием аморфной части образца; $T > 350$ K (*CD*), на этом участке C_p резко возрастает, что обусловлено плавлением кристаллов полимера. Теплоемкость расплава полимера (*EF*) — линейная функция температуры, причем весьма слабая.

Сравнение значений C_p , найденных в исследованиях^{66,67}, показывает, что в области 20–220 K, по данным⁶⁷, теплоемкости на 3–10% больше, чем в работе⁶⁶, в интервале 220–260 K они практически совпадают, а в интервале 260–310 K теплоемкости по данным⁶⁶ на 3–6% ниже. Отмеченные расхождения C_p , по-видимому, являются следствием различий степеней дейтерирования и кристалличности изученных образцов, а также отмеченных допущений, сделанных при экстраполяции.

Полипропилен (ПП). Опубликовано более 25 работ, в которых приведены результаты калориметрических измерений теплоемкости 34 образцов атактического, изотактического и синдиотактического ПП. Изучены образцы с молекулярными массами от $8.9 \cdot 10^3$ до $6.4 \cdot 10^5$ и степенями кристалличности от 10 до 65%. Теплоемкость определялась в интервале температур 0.5–600 K. Образцы атактического ПП — аморфные, изотактического и синдиотактического — частично кристаллические. Все опубликованные результаты тщательно проанализированы и обобщены Гауром и Вундерлихом⁶⁸.

Теплоемкость стеклообразного атактического ПП плавно увеличивается с ростом температуры в области от 0 до 230 K; при 230 K начинается более быстрый рост теплоемкости, что обусловлено, по-видимому, начинающимся расстекловыванием. Теплоемкость кристаллического ПП также плавно увеличивается с повышением температуры в области 0–280 K. При $T > 280$ K рост C_p ускоряется, что, возможно, связано с начинающимся плавлением полимера. В высокоэластическом и жидком состояниях C_p — линейная функция температуры.

В кристаллическом состоянии C_p изотактического и синдиотактического ПП практически одинаковы; в жидком состоянии теплоемкость атактического, изотактического и синдиотактического ПП в изученной области температуры одинакова.

Теплоемкость стеклообразного ПП всюду больше, чем у кристаллического. В интервале от 20 до 150 K различие C_p уменьшается с 30 до 5%, в области 150–200 K оно в пределах 5%; в интервале 260–460 K различие C_p высокоэластического и кристаллического ПП составляет 25%. В области 20–150 K, а также в интервале от температуры стеклования до температуры плавления C_p частично кристаллического ПП является линейной функцией степени кристалличности. Теплоемкость частично кристаллического образца тем больше, чем меньше его степень кристалличности.

Полибутен-1. В работах^{69–71} изучена температурная зависимость C_p образцов изотактического полибутена-1 в частично кристаллическом и жидком состояниях в области 5–630 K. Степень изотактичности изученных образцов ~90%, а степень кристалличности в зависимости от условий кристаллизации полимера изменялась от 44 до 83%, при этом образующаяся кристаллическая часть полибутена-1 состояла из одной или смеси двух из трех возможных кристаллических модификаций: ромбоэдрической, тетрагональной и гексагональной структур, которые обозначают как формы I, II и III соответственно.⁷²

В работе Лебедева с сотр.⁶⁹ изучен образец изотактического полибутена-1 со степенью кристалличности 77%. Кри-

сталлическая часть образца представляла собой форму I. Теплоемкости образца измерены в интервалах температур 6–35 и 200–304 K. Дейнтон с сотр.⁴⁷ изучили C_p образца полибутена-1 со степенью кристалличности 44%, причем кристаллическая часть полимера состояла из смеси двух кристаллических модификаций: 37% формы I и 7% формы II. Измерения теплоемкости проведены в области 22–310 K. Вундерлих и Барес⁷¹ опубликовали данные о C_p полибутена-1 в стеклообразном, высокоэластическом и жидком состояниях для области температур 10–600 K.

Вильский и Гревер⁷⁰ изучили C_p полимера в интервале 250–430 K, но не привели численных значений, ограничившись лишь графиком температурной зависимости C_p .

Общим для всех изученных образцов полибутена-1 является равенство теплоемкостей практически в пределах погрешностей измерений при температурах ниже T_g полимера. Значения C_p расплава, найденные Лебедевым с сотр.,⁶⁹ также в пределах погрешностей измерений совпадают с опубликованными в статье⁷¹. В интервале 22–33 K данные работ^{47,69} различаются лишь в пределах 1%, но в интервале 0–22 K теплоемкость по данным⁴⁷ существенно больше. Однако следует иметь в виду, что авторы исследования⁴⁷ получили их экстраполяцией зависимости измеренных значений C_p от T по функции теплоемкости Дебая. В интервале 200–220 K, предшествующем расстекловыванию аморфной части полимера, теплоемкость по данным⁶⁹ на ~1.5% меньше измеренной Дейнтоном с сотр.⁴⁷ Это, по-видимому, может быть объяснено влиянием различия степени кристалличности (44 и 77%) на теплоемкость полибутена-1 в данном интервале температуры, в частности, различием эффектов армирования^{11,73} стеклообразной части полимера кристаллами, затрудняющими возбуждение сегментальной подвижности макромолекул. В целом температурная зависимость теплоемкости полибутена-1 представляет собой типичную зависимость $C_p = f(T)$ частично кристаллических полимеров.

Для получения температурной зависимости теплоемкости полибутена-1 в кристаллическом и аморфном состояниях по экспериментальным данным о теплоемкости частично кристаллического полимера использовали методику, подробно описанную в работах^{11,60}. Эта методика основана на том, что C_p частично кристаллических полимеров при $T < T_g$ в пределах погрешностей измерений практически совпадает с теплоемкостью полимеров в стеклообразном и кристаллическом состояниях; линейная зависимость $C_p = f(T)$ в области от (50–60) K до температуры стеклования наблюдается у всех изученных к настоящему времени цепных полимеров.²⁶ Авторы принимали, что экстраполяция C_p частично кристаллического полимера от T_g до T_{fus} правильно отражает теплоемкость полимера в кристаллическом состоянии, а линейная экстраполяция теплоемкости полимера в жидком состоянии до T_g , в свою очередь, правильно описывает теплоемкость полимера в высокоэластическом состоянии. Все упомянутые экстраполяции представлены на рис.1. Для получения температурной зависимости теплоемкости полимера в высокоэластическом состоянии (*EDL*) авторы работы⁷¹ экстраполировали температурную зависимость теплоемкости жидкого полибутена-1 (*FE*) до T_g .

Полиизобутилен. В работах^{74,75} опубликованы результаты калориметрических исследований температурной зависимости теплоемкости полиизобутилена в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Измерения C_p выполнены в адиабатических вакуумных калориметрах. Ферри и Паркс⁷⁴ изучили C_p низкомолекулярного ($M_n = 4.9 \cdot 10^3$) образца полимера в области 118–295 K, Фурукава и Рейли⁷⁵ — высокомолекулярного ($M_n = 1.35 \cdot 10^6$) образца с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 1.16$). Сравнение показывает, что у низкомолекулярного полиизобутилена теплоемкость всюду на 1–2% больше, чем у высокомолекулярного, видимо, вследствие различия молекулярных масс исследуемых образцов (более чем в 3000 раз). Характер и

особенности изменения теплоемкостей низко- и высокомолекулярного полиизобутилена не имеют каких-либо различий: C_p° полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях плавно увеличивается с ростом температуры; в интервалах стеклования $C_p^\circ = f(T)$ изменяется как обычно.¹¹ Вундерлих и Баур²¹ усреднили приведенные в работах^{74,75} значения C_p° и привели таблицу теплоемкости полиизобутилена для области 0–380 К.

Полипентен-1. Температурная зависимость теплоемкости изотактического полипентена-1 исследована Вундерлихом с сотр.⁷⁶ в области 220–430 К, Лебедевым с сотр.⁷⁷ в области 9–500 К. Степень изотактичности изученных образцов полимера составляла 80–95%, степень кристалличности — 0 (см.⁷⁶) и 60% (см.⁷⁷). Экспериментальные значения C_p° , приведенные в работах^{76,77}, совпадают в пределах 1%. Температурная зависимость теплоемкости полипентена-1 типична для частично кристаллических полимеров. В интервале 220–260 К происходит расстекловывание аморфной, а в интервале 330–390 К — плавление кристаллической части. Теплоемкость полимера в кристаллическом и аморфном состояниях найдена экстраполяцией так же, как это сделано для полибутена-1 (см. выше).

Поли-3-метилбутен-1. Температурная зависимость теплоемкости изотактического поли-3-метилбутена-1 исследована авторами работы⁷⁸ в области 8.5–650 К. Степень изотактичности изученного образца ~95%, степень кристалличности 70%. При охлаждении расплавов исходного образца при их кристаллизации и отжиге степень кристалличности изменялась от 50 до 88%. Расстекловывание аморфной части полимера происходило в интервале 300–370 К, плавление кристаллической части — в интервале 500–610 К. Некоторая нерегулярность изменения C_p° от температуры в интервале 370–500 К связана, вероятно, с процессами рекристаллизации при нагреве полимера. Температурная зависимость теплоемкости в области 8.5–300 К не имеет каких-либо особенностей: C_p° плавно увеличивается с ростом температуры. На температурной зависимости теплоемкости сразу после окончания плавления отмечены небольшие эндотермические эффекты. Например, у исходного образца поли-3-метилбутена-1 такой эффект имел место в интервале 605–620 К. Максимальное значение теплоемкости $C_{p\max}^\circ = 230.0 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответствует температуре 612 К. Отклонение теплоемкости от ее нормального значения при этой температуре составляет ~8 Дж·К⁻¹·моль⁻¹.

Следует отметить, что расположение кривых $C_p^\circ = f(T)$ расплавов зависело от предыстории образцов. По-видимому, это можно объяснить сохранением некоторой структуры в полимере после плавления его кристаллической части и ее последующим разрушением, требующим энергетических затрат. Подобное явление наблюдалось также для поли-4-метилпентена-1.

Полигексен-1. В работе⁴⁹ опубликованы результаты исследования температурной зависимости теплоемкости полигексена-1 в области 20–300 К. Измерения выполнены в адиабатическом вакуумном калориметре. Изученный образец полимера в данном температурном интервале существует в стеклообразном и высокоэластическом состояниях (рис. 3). Расстекловывание происходит в интервале 200–225 К. В остальном температурная зависимость теплоемкости полигексена-1 не имеет каких-либо особенностей, она плавно увеличивается с ростом температуры. Погрешность измерений C_p° составила 0.2–0.4%. Заметим, что такая зависимость $C_p^\circ = f(T)$ является типичной для полностью аморфных полимеров.

Поли-4-метилпентен-1. Температурная зависимость теплоемкости изотактического поли-4-метилпентена-1 изучена Карашем с сотр.⁴⁸ в области 77–540 К, Мелиа и Тайсоном⁷⁹ в области 80–320 К, Лебедевым с сотр.⁸⁰ в области 7–670 К. Степень изотактичности изученных образцов составляла ~95%, а степень кристалличности 30 (см.⁴⁸), 65 (см.⁷⁹) и от

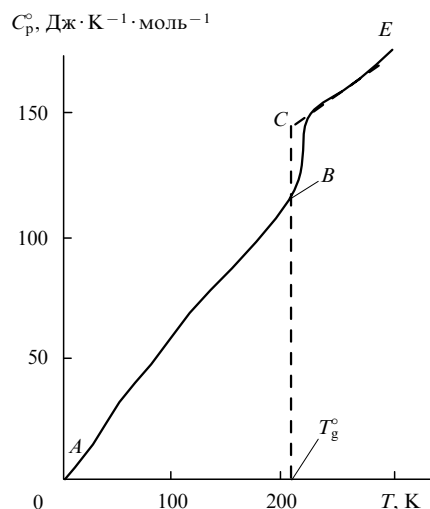


Рис. 3. Типичная температурная зависимость теплоемкости аморфного полимера на примере изотактического полигексена-1.⁴⁹ Состояние полимера: *AB* — стеклообразный, *CE* — высокоэластический; *BC* — увеличение теплоемкости при расстекловывании.

35 до 40% (см.⁸⁰). Полученные авторами работы⁸⁰ экспериментальные значения для области 77–300 К на ~1% меньше данных, опубликованных в статье⁴⁸ и на 0.5–1.7% выше результатов, приведенных в исследовании⁷⁹ при разбросе экспериментальных точек ~2%.

На рис. 4 представлена температурная зависимость теплоемкости поли-4-метилпентена-1. Расстекловывание аморфной части полимера происходило в интервале 270–320 К, плавление кристаллической части — в области 470–557 К у исходного образца и 450–550 К у образцов, полученных охлаждением и кристаллизацией исходного.

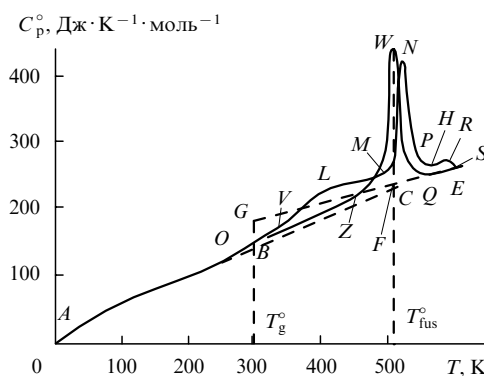


Рис. 4. Теплоемкость изотактического поли-4-метилпентена-1.^{48,79,80}

Состояние полимера: *ABC* — кристаллический, $\alpha = 100\%$, *AB* — стеклообразный, *GF* — высокоэластический, *FQE* — жидкий (изотропный расплав). *AOVLMNPHRS* — теплоемкость исходного (после синтеза и очистки) образца: *AB* — частично кристаллический, $\alpha = 35\%$, аморфная часть полимера в стеклообразном состоянии; *OVLM* — частично кристаллический, $\alpha = 35\%$, аморфная часть в высокоэластическом состоянии; *MNP* — кажущаяся теплоемкость в интервале плавления; *PHRS* — теплоемкость расплава, содержащего кондис-кристаллы, *HRS* — кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кондис-кристаллов, *AOZ* — теплоемкость полимера с $\alpha = 40\%$ (получен охлаждением расплава исходного образца), аморфная часть полимера в интервале от 0 до T_g° в стеклообразном состоянии, от T_g° до 440 К (точка *Z*) аморфная часть полимера в высокоэластическом состоянии; *ZWQ* — кажущаяся теплоемкость в интервале плавления.

У исходного образца полимера, кроме расстекловывания и плавления, на кривой $C_p^o = f(T)$ проявились две дополнительные аномалии теплоемкости: одна — в интервале 360–390 К (между температурами стеклования и плавления), вторая — в интервале 575–600 К (при температурах выше температурного интервала плавления, т.е. в расплаве полимера). Во всех последующих опытах эти аномалии не воспроизводились. Зависимости теплоемкости в области температуры конца расстекловывания и до температуры начала плавления совпадали в пределах 1.5%. Примерно такова и погрешность измерений. В каждом из опытов теплоемкость расплава плавно увеличивалась с повышением температуры от T_{fus}^o до 610–670 К, но положение кривых $C_p^o = f(T)$ друг относительно друга систематически понижалось от опыта к опыту и лишь в четвертом-пятом опытах оно стабилизировалось (QE). При 600 К значение C_p^o от первого к четвертому и пятому опытам понизилось на ~5.5%. Аномалию теплоемкости в интервале $T_g^o - T_{fus}^o$ выявил Караш с сотр.⁴⁸ Ее появление связывали с присутствием в образцах поли-4-метилпентена-1 наряду с основной кристаллической модификацией небольшого количества другой кристаллической модификации, образующейся при синтезе полимера. К настоящему времени для него известно пять различных кристаллических модификаций.^{81, 82} Аномалия C_p^o в расплаве поли-4-метилпентена-1 обусловлена, по-видимому, наличием в нем мезоморфных образований,⁸³ постепенно разрушающихся от опыта к опыту при измерениях теплоемкости расплавов. В четвертом и пятом опытах⁸⁰ расплав становится, вероятно, полностью изотропным.

Полидецен-1. Температурная зависимость теплоемкости изотактического полидецена-1 изучена в адиабатическом вакуумном и динамическом калориметрах в области 5–450 К авторами работ^{78, 84}. Степень изотактичности изученного полимера составляла 90%, степень кристаллическости — 35%. В 20 сериях, отражающих последовательность измерений, получено ~200 экспериментальных значений C_p^o . Усредняющие кривые $C_p^o = f(T)$ приведены на рис. 5. Расстекловывание аморфной части полимера происходило в интервале температур 190–230 К (NP).

Плавление кристаллической части полидецена-1 наблюдалось в области 240–315 К, причем оно происходило в два этапа и каждому из них соответствовали кажущиеся значения температурной зависимости теплоемкости: $RZQM$ и $MUSF$. Оказывается, полиолефины с большими боковыми заместителями, как и другие полимеры подобного строения,⁸⁵ образуют кристаллы за счет кристаллизации основных полимерных цепей и за счет кристаллизации боковых заместителей;⁸⁶ для полидецена-1 они обозначены как $crII$ и crI соответственно. При медленном охлаждении расплава полимера удалось измерить его теплоемкость в переохлажденном

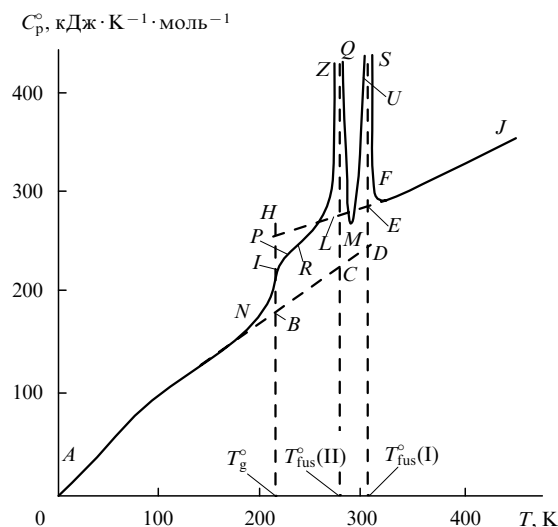


Рис. 5. Теплоемкость изотактического полидецена-1.⁸⁴

Состояние полимера: ABC — кристаллы $crII$ и crI , CD — кристаллы crI ; AB — стеклообразный, HLE — высокоэластический, EJ — жидкий; $ANPR$ — частично кристаллический ($\alpha = 35\%$); на участке AN — аморфная часть полимера в стеклообразном состоянии, а на участке PR — в высокоэластическом; NP — теплоемкость в интервале стеклования; $RZQM$ — кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллов $crII$; $MUSF$ — кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллов crI .

(высокоэластическом) состоянии от 270 К до температуры ниже температур плавления кристаллов $crII$ и crI . Попытки более глубокого переохлаждения заканчивались всякий раз спонтанной кристаллизацией полимера с одновременным образованием кристаллов crI и $crII$, после чего теплоемкость описывалась уже кривой $RZQMUSF$ (см. рис. 5). Температурная зависимость теплоемкости полимера в частично кристаллическом (AN), переохлажденном жидком (LE) и жидком (EFJ) состояниях не имеет каких-либо особенностей: она плавно увеличивается с ростом температуры.

V. Термодинамические параметры плавления

Для всех изученных полиолефинов термодинамические параметры плавления (табл. 2) получены с использованием динамических калориметров. За температуру плавления T_{fus}^o принимали значение, соответствующее максимальной кажущейся теплоемкости в интервале плавления полимера. Например, для полибутена-1 — это температура точки H на

Таблица 2. Термодинамические параметры плавления полиолефинов

Полимер	Кристалл ^a	T_{fus}^o , К	$\Delta_{fus}H^o$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{fus}S^o$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta C_p^o(T_{fus}^o)$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Ссылки
Полиэтилен	cr	414.6	8.8±0.1	21.2±0.2	—	65, 83
Полидейтерозтилен	cr	415	—	—	—	67
Полипропилен	cr	460.7	9.2±0.8	20.0±1.6	—	68, 83
Полибутен-1	crI	406.8	7.11	17.5	15.7	69, 70
	crII	393.0	3.68	9.36	—	69, 70
	crIII	374.0	2.67	7.14	—	69
Полипентен-1	cr	388	5.58	14.4	16.1	77, 83
Поли-3-метилбутен-1	cr	584	6.04	10.4	1.5	78
Поли-4-метилпентен-1	cr	508	10.2	19.5	11.5	80
Полидецен-1	crII	276	6.43	23.3	—	84
	crI	301	7.23	24.0	39.0	78

^a crI — $crIII$ — различные кристаллические формы.

рис. 1. При этом обычно использовали результаты опытов с наименьшей скоростью нагрева калориметра с веществом ($< 2.7 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$) в соответствии с рекомендациями работы⁸⁷. Энтальпии плавления $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\alpha)$ измеряли, как правило, в трех опытах и за $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\alpha)$ принимали средний результат со среднеарифметическим отклонением. В отдельном опыте $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\alpha)$ вычислена как разность интегралов температурных зависимостей C_p° в интервале плавления, полученных по кажущейся (*QSHUE*) и нормальной (*QPDE*) кривым теплоемкости (см. рис. 1). Все изученные полимеры были частично кристаллическими, за исключением полностью аморфных полиизобутилена и полигексена-1. В экспериментах получали энтальпии плавления $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\alpha)$ для степени кристалличности α . Расчеты молярной энтальпии плавления полностью кристаллических полимеров выполнены по формуле⁸⁸

$$\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\alpha = 100\%) = 100 \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\alpha)}{\alpha}. \quad (6)$$

Энтропию плавления $\Delta_{\text{fus}}S^\circ(\alpha = 100\%)$ рассчитывали по значениям $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\alpha = 100\%)$ и T_{fus}° по формуле

$$\Delta_{\text{fus}}S^\circ(\alpha = 100\%) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\alpha = 100\%)}{T_{\text{fus}}^\circ}. \quad (7)$$

Остановимся на особенностях поведения некоторых полиолефинов при плавлении и кристаллизации. В зависимости от условий кристаллизации полибутена-1 (природы растворителя, скорости охлаждения расплавов и др.) образуются кристаллы формы I, II и III. При нагревании кристаллы плавятся обычно без взаимопревращений, однако авторы работы⁸⁹ наблюдали самопроизвольный переход

кристаллов формы II в форму I, который происходил при температуре $\sim 300 \text{ K}$ в течение семи суток. Температуры и энтальпии плавления кристаллов I–III, измеренные калориметрическим методом, опубликованы в работе⁶⁹, кристаллов I и II — в статье⁷⁰.

Для примера рассмотрим результаты экспериментов по определению термодинамических параметров плавления полибутена-1, опубликованные в работе⁶⁹. На рис. 6 представлены температурные зависимости теплоемкости исходного образца полимера (кривая 1) и образцов, полученных кристаллизацией его расплава непосредственно в калориметре при охлаждении от 500 до 200 K с различными скоростями: $5 \cdot 10^{-2}$ (кривая 2) и $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$ (кривая 3). Исходный образец закристаллизовался из раствора в изооктане в процессе осаждения его изопропанолом, при этом образовалась кристаллическая форма III. Плавление кристаллов III происходило в интервале 280–385 K и завершалось началом кристаллизации расплава в форму II. Об этом свидетельствует экзотермический процесс, завершающий плавление кристаллов формы III и предшествующий плавлению кристаллов формы II (экзотерма ABC на рис. 6, б, кривая 1). Плавление образовавшихся кристаллов II происходило в интервале 340–420 K (эндотерма на том же рисунке). Отметим, что при кристаллизации из раствора исходный образец имел степень кристалличности 65% (кристаллы формы III).

При охлаждении расплава со скоростью $5 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$ образовывались кристаллы формы II, составлявшие 83% от массы образца. Плавление кристаллов II происходило в интервале 340–420 K (кривая 2 на рис. 6, б), как и в исходном образце полибутена-1 (кривая 1). При охлаждении расплава со скоростью $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$ (примерно в три раза меньшей, чем в предыдущем случае) образовывались кристаллы формы I, при этом степень кристалличности составляла

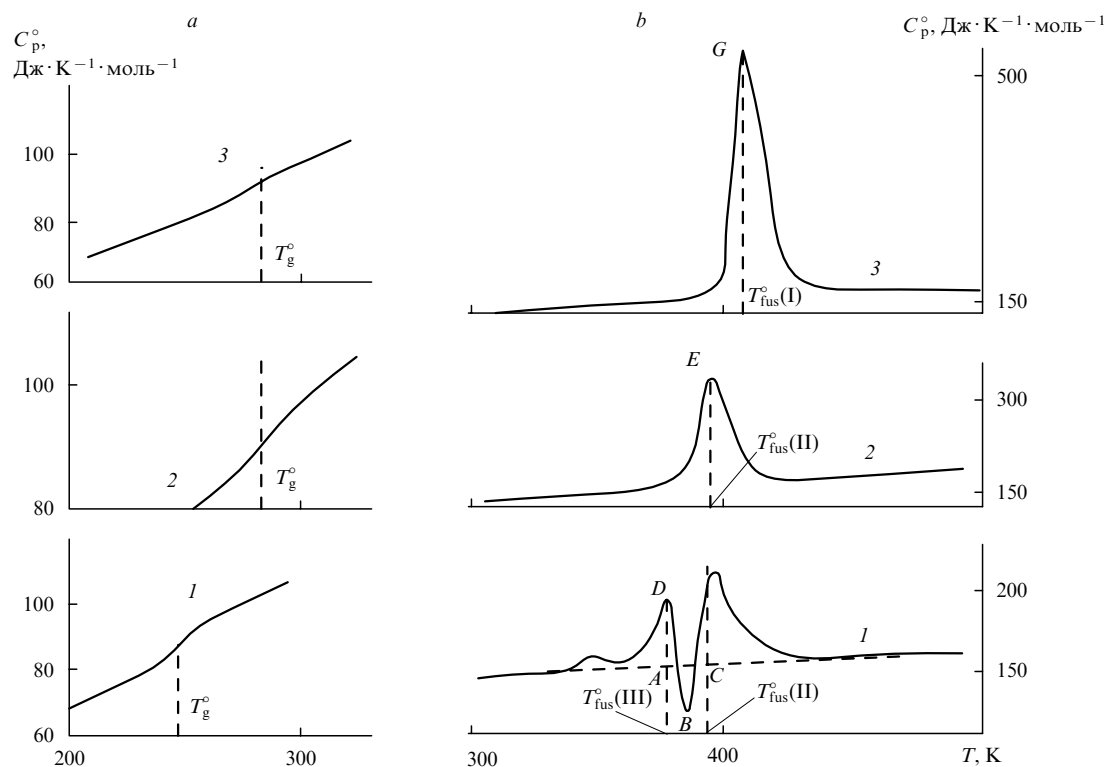


Рис. 6. Теплоемкость изотактического полибутена-1 в интервалах температур 200–300 (а) и 300–600 K (б) (по данным динамической калориметрии, скорость нагрева $1.7 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$).

1 — образец, содержащий 65% кристаллов формы III (гексагональной структуры), а после их плавления и кристаллизации аморфной части — кристаллы формы II (тетрагональной структуры); 2 — образец, содержащий 83% кристаллов формы II; 3 — образец, содержащий 77% кристаллов формы I (ромбоздрической структуры).

77%. Кристаллы плавятся в интервале 350–450 К (кривая 3). Отметим, что при той же или немного большей скорости охлаждения расплава образовывалась смесь кристаллов I и II (10 и 40% соответственно). То же наблюдали и авторы работы⁴⁷: при медленном охлаждении расплава получали смесь, состоящую из 7% кристаллов формы I и 37% — формы II. Степень кристалличности исследованных образцов полимера определена по значениям $\Delta C_p^\circ(\alpha)$ при температуре стеклования по формуле (4). Значения $\Delta C_p^\circ(\alpha)$ найдены графическим методом по кривым температурных зависимостей теплоемкости, включающим интервалы расстекловывания (кривые 1–3 на рис. 6, а). Для образца, содержащего кристаллы III, $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ) = 9.7$, кристаллы II — 4.3 и кристаллы I — 5.8 Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Увеличение теплоемкости при расстекловывании полибутена-1 в аморфном состоянии $\Delta C_p^\circ(\alpha = 0) = 27.5$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹ (отрезок BL на рис. 1).

Температурные интервалы плавления определены графически как температуры начала и конца аномальных изменений теплоемкости, обусловленных плавлением (эндотермы кажущихся теплоемкостей на рис. 6, б, кривые 1–3). За температуры плавления приняты значения, соответствующие максимальным теплоемкостям в интервале плавления (точки D, E, G на кривых 1–3). Энтальпии плавления $\Delta_{fus}H^\circ(\alpha)$ измерены методом непрерывного ввода энергии: кристаллических форм II и I в трех опытах для каждой из них, формы III — в одном опыте. В результате для кристаллов формы III получено $\Delta_{fus}H^\circ(\alpha = 65\%) = 1.735$, формы II ($\alpha = 83\%$) 2.754 и формы I ($\alpha = 77\%$) 5.475 кДж·моль⁻¹. Расчет молярных энтальпий плавления каждой из форм выполнен исходя из значений $\Delta_{fus}H^\circ(\alpha)$ и α для них по формуле (5). Энтропии плавления вычислены по энтальпиям и температурам плавления по уравнению (6). Значения всех термодинамических параметров плавления приведены в табл. 2. Данные работ^{69, 70} хорошо согласуются между собой. Судя по энтропии плавления, наиболее упорядоченной является кристаллическая форма I (ромбоэдрические кристаллы) и наименее упорядоченной — форма III. Вильский и Гревер⁷⁰ установили, что форма III является наименее термодинамически устойчивой. Отметим, что в условиях калориметрических экспериментов не удается получить форму III при кристаллизации расплава изотактического полибутена-1. Кроме того, установление температурного интервала плавления кристаллов формы III, закристаллизованных из раствора, осложняется начинающейся кристаллизацией расплава в форму II, которая маскирует окончание процесса плавления формы III. Все это препятствует точным измерениям энтальпии плавления формы III. В связи с этим значения энтальпии и энтропии плавления формы III, приведенные в табл. 2, следует считать лишь оценочными.

Согласно данным работ^{72, 90}, полипентен-1 может существовать в двух кристаллических модификациях: I — кристаллы с моноклинной и II — с орторомбической решеткой. Установлено, что полипентен-1 существует обычно в кристаллической модификации I, а модификация II образуется крайне редко. Температуры плавления модификаций I и II соответственно равны 403 и 348 К. В работах^{48, 76, 77} опубликованы энтальпии плавления полимера. Их численные значения изменяются от 3.98 до 6.28 кДж·моль⁻¹. Результаты калориметрических измерений термодинамических параметров плавления⁷⁷ приведены в табл. 2.

Термодинамические характеристики плавления поли-3-метилбутена-1 определены в четырех опытах.⁷⁸ Во всех опытах плавление полимера начиналось в интервале от 500 до 540 К, а заканчивалось при 610 К. Температуры плавления, соответствующие максимальным значениям кажущейся теплоемкости, изменялись в интервале плавления от опыта к опыту от 576.8 до 584.9 К. Скорости нагрева калориметра с веществом при этом увеличивались от $1.7 \cdot 10^{-2}$ до $3.3 \cdot 10^{-2}$ К·с⁻¹. В табл. 2 приведено значение T_{fus}° для исходного образца (скорость нагрева $1.7 \cdot 10^{-2}$ К·с⁻¹). Для

образцов поли-3-метилбутена-1 со степенями кристалличности 50, 70, 81 и 88% получены значения $\Delta_{fus}H^\circ(\alpha)$ соответственно равные 3.04, 4.23, 4.91 и 5.31 кДж·моль⁻¹. Они пересчитаны для полимера 100%-ной кристалличности по формуле (6). В работе⁹¹ для поли-3-метилбутена-1 приведен интервал температур плавления полимера 513–583 К. Минскер с сотр.⁹² для образца изотактического поли-3-метилбутена-1 со степенью кристалличности 90.5% привел значение $T_{fus}^\circ = 545$ К.

В работе⁸⁰ проведено пять опытов по плавлению поли-4-метилпентена-1 (скорость нагрева $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ К·с⁻¹). В результате получен ряд температур плавления от 521.7 К в первом опыте для исходного образца до 508.5 К в пятом опыте. Отмечалось уменьшение T_{fus}° от опыта к опыту. В четвертом и пятом опытах значения T_{fus}° практически совпадали. Подобное явление наблюдали и авторы работы⁷². За T_{fus}° поли-4-метилпентена-1 принято среднее арифметическое значений T_{fus}° , найденных в четвертом и пятом опытах (см. табл. 2). Энтальпии плавления кристаллической части образца, полученная в первом опыте, меньше, чем в четвертом и пятом опытах (в последних значения $\Delta_{fus}H^\circ$ практически одинаковы). За энтальпию плавления полимера с кристалличностью 100% принято значение, найденное Карашем с сотр.⁴⁸

Кажущиеся теплоемкости в интервале плавления кристаллов II и I изотактического полидецена-1 измерили при непрерывном нагревании калориметра с веществом со скоростью $8 \cdot 10^{-3}$ К·с⁻¹ (см.⁸⁴). За температуру плавления кристаллов, образованных основными цепями, $T_{fus}^\circ(II)$ приняли значение, соответствующее максимальной кажущейся теплоемкости $C_{p, max}^\circ = 555.3$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹ в интервале плавления; за температуру плавления кристаллов, образованных боковыми заместителями, $T_{fus}^\circ(I)$ — значение, соответствующее $C_{p, max}^\circ = 495.3$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹ в интервале плавления кристаллов I. Энтальпии плавления получились равными $\Delta_{fus}H^\circ(\alpha = 35\%; II) = 2.25$ кДж·моль⁻¹, а $\Delta_{fus}H^\circ(\alpha = 35\%; I) = 2.53$ кДж·моль⁻¹. Эти значения пересчитаны на 100%-ную кристалличность. Степень кристалличности вычислили по уравнению (4) по калориметрическим данным:⁸⁴ $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ; \alpha = 0) = 60$ и $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ; \alpha) = 39$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹. При расчетах степени кристалличности допустили, что найденное значение α относится как к кристаллам II, так и к кристаллам I. Это означает, что при кристаллизации основных цепей полимера одновременно кристаллизуется и соответствующее количество боковых заместителей. В нескольких последующих измерениях $\Delta_{fus}H^\circ(II)$ и $\Delta_{fus}H^\circ(I)$ при разных значениях степени кристалличности α наблюдалось приблизительно постоянное отношение

$$\frac{\Delta_{fus}H^\circ(II)}{\Delta_{fus}H^\circ(I)} = 0.7 \pm 0.2.$$

VI. Параметры стеклования и стеклообразного состояния

Параметры стеклования и стеклообразного состояния изученных полиолефинов приведены в табл. 3. Температуру стеклования T_g° определяли по точке перегиба графиков температурной зависимости энтропии $S^\circ(T) = f(T)$ в интервале стеклования. Погрешность определения T_g° этим методом обычно 0.5–1.0 град.

Наличие зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ для аморфного и кристаллического состояний, а также температур и энтальпий физических превращений позволило оценить разности энтальпий полимеров в стеклообразном и кристаллическом состояниях $H_g^\circ(0) - H_{cr}^\circ(0)$ при $T = 0$ К и остаточную (нулевую) энтропию в стеклообразном состоянии $S_g^\circ(0)$. Соответствующие вычисления выполнили по уравнениям, опублико-

Таблица 3. Параметры стеклования и стеклообразного состояния полиолефинов.

Полимер	T_g°, K	$\Delta C_p^\circ(T_g)$	$S_g^\circ(0)$	S_{conf}°	$H_g^\circ(0) - H_{cr}^\circ(0),$	Ссылки
		$Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$			$кДж \cdot моль^{-1}$	
Полиэтилен	237	21.0	5.4	3.2	5.0	65
Полипропилен	260	19.2	1.1	4.4	4.2	68
Полибутен-1	249	27.5	6.7	7.0	3.7	69
Полиизобутилен	200	22.6	—	5.7	—	76
Полипентен-1	238	21	3.8	2.3	2.4	77
Поли-3-метилбутен-1	327	32.1	0	8.2	1.9	78
Полигексен-1	216	29	—	7.4	—	49, 96
Поли-4-метилпентен-1	300	33.6	8	8.6	5.6	80
Полидецен-1	208	60	26	15.3	8.4	84

ванным в работах ^{11, 33, 93}, которые для полиолефинов имеют вид

$$H_g^\circ(0) - H_{cr}^\circ(0) = \int_0^{T_{fus}^\circ} [C_p^\circ(cr) - C_p^\circ(g)] dT + \Delta_{fus} H^\circ,$$

$$S_g^\circ(0) = \int_0^{T_{fus}^\circ} [C_p^\circ(cr) - C_p^\circ(g)] d \ln T + \Delta_{fus} S^\circ,$$

где $C_p^\circ(cr)$ и $C_p^\circ(g)$ — температурные зависимости теплоемкости полимера соответственно в кристаллическом и стеклообразном состояниях.

Расчет конфигурационной энтропии S_{conf}° стеклообразного полимера выполнен по формуле (3). Температуру Каузмана T_2° находили графически из энтропийной диаграммы так, как это сделано, например, для полибутена-1 (рис. 7). Отношение T_g°/T_2° для полимерных и мономерных стекол обычно составляет 1.29 (см. ^{37, 38}), поэтому S_{conf}° оценивали по формуле ³⁷

$$S_{conf}^\circ = \Delta C_p^\circ(T_g^\circ) \ln 1.29.$$

Она особенно удобна для оценки S_{conf}° стеклующихся, но не кристаллизующихся полимеров.

По данным динамической калориметрии ⁶⁹ расстекловывание образцов полибутена-1 (см. рис. 6) со степенью кристалличности 65% происходило в интервале 230–255 К, 77% — в интервале 265–270 К и 83% — в интервале 270–295 К. Температуры стеклования для таких образцов

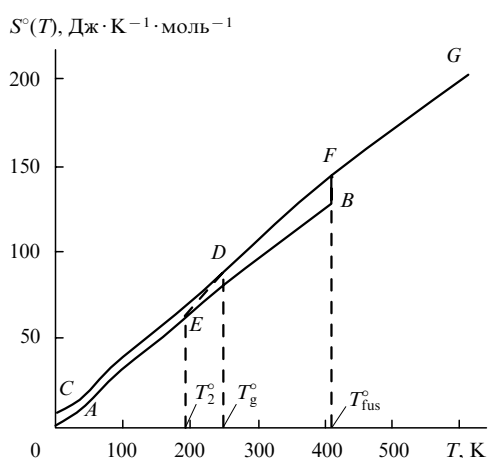


Рис. 7. Энтропийная диаграмма полибутена-1.

Состояние полимера: AEB — кристаллический, CD — стеклообразный, DF — высокоэластический, FG — жидкий, ED — гипотетическое стекло; AC — остаточная (нулевая) энтропия стекла, BF — энтропия плавления.

получились равными соответственно 249 К для первого образца и 282 К для двух других. Прослеживается зависимость значений температурных интервалов стеклования и температур стеклования от степени кристалличности исследуемых образцов. Чем больше α , тем в более высокую температурную область сдвинуты температурные интервалы стеклования и T_g° . Это обусловлено, по-видимому, эффектом армирования стеклообразной части полимера кристаллами, ⁷³ вследствие чего возникают затруднения в возбуждении сегментальной подвижности макромолекул полибутена-1. Для поли-3-метилбутена-1 полученное значение T_g° удовлетворительно согласуется с величиной $T_g^\circ = 327 K$, опубликованной Андриановой. ⁷² Интересно, что нулевая энтропия этого полимера в стеклообразном состоянии получилась равной нулю. Строго говоря, она в пределах погрешностей эксперимента, сделанных допущений и расчетов равна нулевой энтропии полимера в кристаллическом состоянии. В работах ^{11, 93} показано, что для полимеров в кристаллическом состоянии $S_{cr}^\circ(0) = 0$. По-видимому, для поли-3-метилбутена-1 характерны те же особенности, что и для поли-4-метилпентена-1. ⁸⁰ С уменьшением степени кристалличности увеличивается плотность аморфной части полимера, т.е. с уменьшением дальнего порядка расположения звеньев макромолекул в кристаллической решетке увеличивается ближний порядок. ⁸⁰ В результате действия этих двух эффектов (увеличения энтропии при разрушении дальнего порядка и ее уменьшения при увеличении ближнего порядка) может происходить компенсация изменений энтропии, поскольку указанные факторы действуют в противоположных направлениях.

Для полиолефинов при 0 К различие энтальпий стеклообразного и кристаллического состояний изменяется от 1.9 (для поли-3-метилбутена-1) до 8.4 кДж · моль^{−1} (для полидецена-1). Погрешность значений $H_g^\circ(0) - H_{cr}^\circ(0)$ составляет ~10%. Стеклообразные полимеры, принципиально способные кристаллизоваться, находятся в метастабильном состоянии из-за большой энергии активации перестройки и связанных с этим огромных времен релаксации. Ясно, что оценкой метастабильности аморфного полимера при данных условиях является разность функций Гиббса стеклообразного и кристаллического состояний $\Delta G^\circ(a; cr)$. Для области температуры от 0 К до T_{fus}° ее можно вычислить по значениям разностей энтальпий $\Delta H^\circ(a; cr)$ и энтропий $\Delta S^\circ(a; cr)$ аморфного и кристаллического состояний при любой температуре из указанного интервала по формуле ¹¹

$$\Delta G^\circ(a; cr) = \Delta H^\circ(a; cr) - T \Delta S^\circ(a; cr),$$

$\Delta H^\circ(a; cr)$ и $\Delta S^\circ(a; cr)$ в свою очередь легко вычислить по значениям $H_g^\circ(0) - H_{cr}^\circ(0)$, $S_g^\circ(0)$ и температурным зависимостям теплоемкости полимера в аморфном (стеклообразном и высокоэластическом) и кристаллическом состояниях для указанной области температуры, как это сделано, например, в работах ^{7, 94}. Типичные зависимости $\Delta G^\circ(a; cr)$,

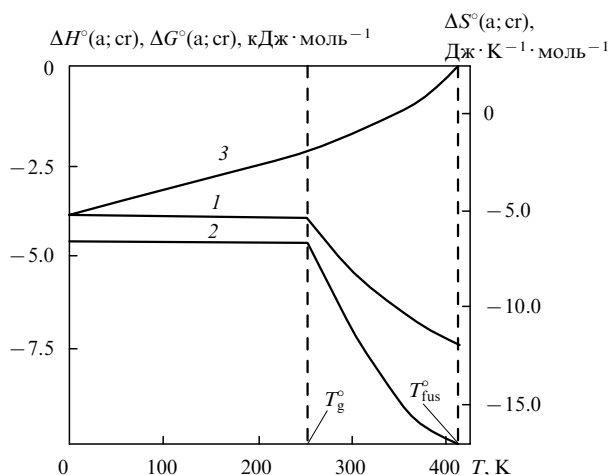


Рис. 8. Температурные зависимости энтальпии (1), энтропии (2), функция Гиббса (3) процесса превращения полибутена-1 из аморфного в кристаллическое состояние в области температур от 0 К до T_{fus}° .

$\Delta H^{\circ}(\text{a; cr})$ и $\Delta S^{\circ}(\text{a; cr})$ представлены на рис. 8 на примере полибутена-1.

VII. Термодинамические функции

С использованием экспериментально найденных значений теплоемкости, температур и энтальпий физических превращений полиолефинов рассчитаны термодинамические функции для области 0–600 К. Для этого теплоемкость полимера чаще всего экстраполировали от 5–10 до 0 К по функции Дебая⁵⁹

$$C_p^{\circ} = nD\left(\frac{\theta_D}{T}\right), \quad (8)$$

где n и θ_D — специально подобранные параметры. Обычно их подбирают так, чтобы уравнение (8) описывало экспериментальные значения C_p° или полученные по ним усредненные значения теплоемкости в интервале 5–15 К с погрешностью,

не превышающей 1–1.5%. При расчете функций принимали, что при $T < 5$ –10 К данное уравнение воспроизводит теплоемкость полимера с той же погрешностью. Вундерлих⁹⁵ для экстраполяции теплоемкости полимеров использовал чаще всего двухпараметровую функцию теплоемкости Тарасова (см. уравнение (2)). Например, для полиэтилена в кристаллическом состоянии соответствующие характеристические температуры $\theta_1 = 519$ и $\theta_3 = 158$ К.

Теплоемкость полигексена-1 экстраполирована от 20 до 0 К по специально подобранному уравнению⁹⁶

$$C_p^{\circ} = 0.0258T + 0.02950T^2 + 0.000417T^3.$$

Поскольку практически все изученные полимеры частично кристаллически, за исключением полиизобутилена и полигексена-1, то для расчета их термодинамических функций использовали методику, позволяющую выполнить расчет функций полимеров в полностью аморфном и кристаллическом состояниях по экспериментальным данным о свойствах частично кристаллических полимеров.^{11, 36}

Расчет функций (табл. 4) выполнен на ЭВМ по уравнениям^{11, 94}

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) = \sum \int_0^T C_p^{\circ}(T) dT + \sum \Delta_{\text{fus}} H^{\circ},$$

$$S^{\circ}(T) = \sum \int_0^T \frac{C_p^{\circ}(T)}{T} dT + \sum \Delta_{\text{fus}} S^{\circ},$$

$$G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] - TS^{\circ}(T),$$

где $C_p^{\circ}(T)$ — температурная зависимость теплоемкости веществ в кристаллическом, стеклообразном, высокоэластическом и жидком состояниях (см., например, рис. 1). При расчетах энтропии для полиизобутилена и полигексена-1 принимали, что их нулевая энтропия равна конфигурационной. Погрешность вычисленных значений функций в среднем 1–1.5% при $T < 20$ К, 0.5% в интервале 20–50 К, ~0.2% в области 50–340 К и 0.5–2% в области 340–600 К.

Таблица 4. Термодинамические функции полиолефинов при стандартном давлении.

T, K	$C_p^{\circ}(T)$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$	$S^{\circ}(T)$	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$	T, K	$C_p^{\circ}(T)$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$	$S^{\circ}(T)$	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$
Полиэтилен⁶⁵					Жидкое состояние				
<i>Кристаллическое состояние</i>					414.6	71.70	21.66	83.58	12.98
5	0.0249	0.000032	0.0084	0.00001	450	74.76	24.27	89.56	16.03
10	0.1931	0.000488	0.0654	0.000176	500	79.08	28.16	97.68	20.72
15	0.6336	0.002416	0.2158	0.000821	550	83.41	32.17	105.4	25.80
20	1.459	0.007468	0.5008	0.00255	600	87.74	36.44	112.9	31.26
25	2.446	0.01718	0.9306	0.00609	<i>Стеклообразное состояние</i>				
30	3.676	0.03242	1.482	0.01205	0	0	0	5.4	0
40	6.376	0.08226	2.898	0.03366	5	0.1133	0.000139	5.44	0.0270
50	9.046	0.1598	4.618	0.07106	10	0.7418	0.002046	5.68	0.0547
100	18.91	0.8808	14.22	0.5410	15	1.756	0.0082	6.26	0.0857
150	25.74	2.004	23.24	1.481	20	2.804	0.01966	6.81	0.1165
200	31.14	3.428	31.40	2.850	25	3.978	0.03574	7.56	0.1525
250	37.10	5.128	38.96	4.610	30	5.210	0.0595	8.396	0.1924
298.15	43.40	7.070	46.04	6.656	40	7.800	0.1245	10.24	0.2854
350	49.32	9.474	53.46	9.238	50	10.29	0.2150	12.26	0.3979
400	54.76	12.08	60.40	12.08	100	19.49	0.9766	22.45	1.269
414.6	56.32	12.89	62.40	12.98					

Таблица 4 (продолжение).

T, K	$C_p(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$S^\circ(T)$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$	T, K	$C_p(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$S^\circ(T)$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$
<i>Стеклообразное состояние</i>					<i>Высокоэластическое состояние</i>				
150	28.12	2.162	31.94	2.629	260	82.29	8.792	68.09	8.911
200	37.20	3.796	41.28	4.460	298.15	88.07	12.05	79.76	11.73
<i>Высокоэластическое состояние</i>					350	95.91	16.81	94.48	16.26
250	57.44	6.034	51.18	6.761	400	103.5	21.80	107.8	21.32
298.15	61.62	8.900	61.66	9.484	450	111.0	27.16	120.4	27.02
350	66.12	12.21	71.88	12.95	460.7	112.7	28.36	123.0	28.31
400	70.44	15.63	81.00	16.77	Полибутен-1 ⁶⁹				
414.6	71.70	16.66	83.58	17.99	<i>Кристаллическое состояние (сгТ)</i>				
Полидейтерозтилен ⁶⁷					5	0.1943	0.00023	0.0585	0.00005
<i>Кристаллическое состояние</i>					10	1.350	0.0037	0.4883	0.0012
5	0.6056	0.00035	0.0748	0.000023	15	3.272	0.0150	1.382	0.0057
10	0.4884	0.00180	0.2752	0.000949	20	5.480	0.0368	2.620	0.0156
15	1.293	0.00610	0.6116	0.003080	25	7.790	0.0699	4.091	0.0323
20	2.392	0.01521	1.128	0.007353	30	10.11	0.1147	5.714	0.0567
25	3.750	0.03044	1.802	0.01461	40	14.86	0.2396	9.272	0.1313
30	5.270	0.05301	2.621	0.02561	50	19.26	0.4105	13.07	0.2428
40	8.315	0.1209	4.553	0.06120	100	37.78	1.848	32.26	1.378
50	11.51	0.2198	6.745	0.1144	150	53.37	4.138	50.62	3.455
100	21.33	1.076	18.22	0.7457	200	67.39	7.167	67.95	6.423
150	29.15	2.335	28.32	1.913	250	80.36	10.86	84.39	10.23
200	37.89	4.007	37.88	3.569	298.15	92.85	15.03	99.61	14.67
250	46.16	6.104	47.20	5.697	300	93.33	15.20	100.2	14.85
298.15	54.13	8.518	56.02	8.183	350	106.3	20.19	115.5	20.25
300	54.52	8.619	56.35	8.287	400	119.3	25.83	130.6	26.40
350	62.92	11.55	65.38	11.33	406.8	121.0	26.65	132.6	27.29
400	71.25	14.91	74.34	14.82	<i>Жидкое состояние</i>				
415	74.00	16.04	77.12	16.01	406.8	136.7	33.76	150.1	27.29
Полипропилен ⁶⁸					450	144.7	39.83	164.3	34.08
<i>Кристаллическое состояние</i>					500	153.9	47.29	179.9	42.69
10	0.5538	0.001099	0.1342	0.000242	550	163.1	55.22	195.1	52.07
20	3.572	0.02043	1.354	0.006638	600	172.3	63.61	209.7	62.19
30	7.065	0.04381	3.470	0.03028	<i>Стеклообразное состояние</i>				
40	10.20	0.1605	5.942	0.07718	0	0	0	6.7	0
50	13.02	0.2768	8.526	0.1494	50	19.26	0.4105	19.7	0.576
100	26.25	1.258	21.60	0.9022	100	37.78	1.848	38.9	2.04
150	37.57	2.862	34.46	2.306	150	53.37	4.138	57.3	4.46
200	47.63	4.994	46.66	4.336	200	67.39	7.167	74.6	7.76
298.15	65.17	10.56	69.05	10.03	249	80.10	10.78	90.7	11.8
350	73.94	14.16	80.16	13.90	<i>Высокоэластическое состояние</i>				
400	82.42	18.07	90.61	18.17	249	107.6	10.78	90.7	11.8
450	90.90	22.40	100.8	22.96	298.15	116.7	16.29	110.9	16.8
460.7	92.72	23.39	103.0	24.05	300	117.0	16.51	111.6	17.0
<i>Жидкое состояние</i>					350	126.2	22.59	130.4	23.1
460.7	112.7	32.59	123.0	24.05	400	135.5	29.13	147.9	30.0
500	118.6	37.14	132.5	29.10	406.8	136.7	30.06	150.1	31.0
<i>Стеклообразное состояние</i>					Полиизобутилен				
0	0	0	1.1	0	<i>Стеклообразное состояние</i>				
10	1.076	0.002311	1.39	0.0116	0	0	0	5.70	0
20	5.077	0.03262	3.33	0.0340	5	0.129	0.000084	5.74	0.02861
30	8.721	0.1021	6.10	0.0810	10	1.010	0.00254	6.04	0.0579
40	11.89	0.2054	9.05	0.1571	15	3.007	0.01243	6.81	0.0896
50	15.01	0.3398	12.03	0.2617	20	4.662	0.03167	7.91	0.1264
100	28.51	1.445	26.83	1.238	25	6.300	0.05918	9.12	0.1689
150	39.48	3.152	40.52	2.926	30	7.838	0.09448	10.41	0.2177
200	49.63	5.374	53.24	5.274	40	10.76	0.1877	13.07	0.3350
260	64.92	8.792	68.09	8.911	50	13.68	0.3098	15.78	0.4793
					100	30.97	1.411	30.36	1.625
					150	48.59	3.406	46.29	3.538
					200	64.50	6.234	62.45	6.257

Таблица 4 (продолжение).

T, K	$C_p(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$S^\circ(T)$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$	T, K	$C_p(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$S^\circ(T)$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$
<i>Высокоэластическое состояние</i>					<i>Кристаллическое состояние</i>				
200	87.11	6.234	62.45	6.257	50	23.60	0.5383	18.07	0.3650
250	97.79	10.84	82.97	9.901	60	28.24	0.7966	22.76	0.5691
298.15	109.3	15.82	101.2	14.34	70	32.78	1.102	27.46	0.8203
300	109.7	16.03	101.8	14.53	80	37.45	1.453	32.14	1.118
350	122.4	21.83	119.7	20.07	90	41.92	1.850	36.81	1.463
380	130.2	25.61	130.1	23.82	100	46.08	2.290	41.45	1.854
Полиэтилен-1⁷⁷					150	64.65	5.068	63.72	4.490
<i>Кристаллическое состояние</i>					200	81.70	8.729	84.67	8.204
5	0.266	0.00033	0.081	0.00007	250	99.00	13.26	104.8	12.94
10	1.765	0.00488	0.649	0.0016	298.15	116.2	18.47	123.8	18.44
15	3.815	0.0185	1.722	0.0074	300	117.0	18.69	124.5	18.67
20	6.881	0.0447	3.209	0.0195	350	132.8	24.94	143.8	25.38
25	10.93	0.0891	5.171	0.0402	400	148.5	31.97	162.5	33.04
30	14.24	0.1524	7.473	0.0717	450	163.9	39.78	180.9	41.62
40	20.06	0.3244	12.38	0.1708	500	179.4	48.36	199.0	51.12
50	25.48	0.5524	17.44	0.3198	550	194.5	57.71	216.8	61.52
100	49.15	2.447	42.75	1.828	584	204.7	64.50	228.7	69.09
150	67.95	5.392	66.38	4.565	<i>Жидкое состояние</i>				
200	85.90	9.248	88.44	8.441	584	206.0	70.54	239.1	69.09
250	104.1	14.00	109.6	13.39	600	210.0	73.87	244.7	72.97
298.15	121.5	19.43	129.4	19.15	640	216.2	82.40	258.5	83.03
300	122.2	19.66	130.2	19.39	<i>Стеклообразное состояние</i>				
350	140.4	26.22	150.4	26.40	0	0	0	0	0
388	154.1	31.82	165.5	32.39	5	0.564	0.000738	0.190	0.00021
<i>Жидкое состояние</i>					10	2.874	0.00902	1.241	0.00339
388	170.2	37.40	179.9	32.39	15	4.873	0.02875	2.813	0.01345
400	173.8	39.46	185.1	34.60	20	7.890	0.05992	4.582	0.03172
450	188.5	48.52	206.5	44.39	25	10.35	0.1056	6.608	0.05965
500	203.2	58.31	227.1	55.23	30	13.18	0.1641	8.736	0.09795
<i>Стеклообразное состояние</i>					40	18.84	0.3253	13.33	0.2080
0	0	0	3.8	0	50	23.60	0.5383	18.07	0.3650
5	0.266	0.00033	3.9	0.0192	60	28.24	0.7966	22.76	0.5691
10	1.765	0.00488	4.5	0.0401	70	32.78	1.102	27.46	0.8203
15	3.815	0.0185	5.5	0.064	80	37.45	1.453	32.14	1.118
20	6.881	0.0447	7.0	0.095	90	41.92	1.850	36.81	1.463
25	10.93	0.0891	9.0	0.1359	100	46.08	2.290	41.45	1.854
30	14.24	0.1524	11.3	0.1866	150	64.65	5.068	63.72	4.490
40	20.06	0.3244	16.2	0.3236	200	81.70	8.729	84.67	8.204
50	25.48	0.5524	21.2	0.5076	250	99.00	13.26	104.8	12.94
100	49.15	2.447	46.6	2.213	298.15	116.2	18.47	123.8	18.44
150	67.95	5.392	70.2	5.135	300	117.0	18.69	124.5	18.67
200	85.90	9.248	92.2	9.200	327	125.9	21.97	135.0	22.16
238	105.0	12.78	108.4	13.02	<i>Высокоэластическое состояние</i>				
<i>Высокоэластическое состояние</i>					327	158.0	21.97	135.0	22.16
238	126.0	12.78	108.4	13.02	350	161.7	25.64	145.8	25.39
250	129.6	14.32	114.7	14.36	400	171.2	33.97	168.0	33.25
298.15	143.8	20.90	138.8	20.48	450	180.6	42.76	188.7	42.17
300	144.4	21.17	139.6	20.71	500	189.9	52.03	208.3	52.10
350	159.1	28.75	163.0	28.30	584	206.0	68.65	239.1	70.90
388	170.2	35.01	179.9	34.79	Полигексен-1^{77,96}				
Поли-3-метилбутен-1⁷⁸					<i>Стеклообразное состояние</i>				
<i>Кристаллическое состояние</i>					0	0	0	7.3	0
5	0.564	0.000738	0.190	0.00021	10	2.803	0.0104	9.0	0.0798
10	2.874	0.00902	1.241	0.00339	20	9.092	0.0684	12.8	0.188
15	4.873	0.02875	2.813	0.01345	30	16.42	0.1939	17.8	0.340
20	7.390	0.05992	4.582	0.03172	40	23.68	0.3954	23.6	0.5467
25	10.35	0.1056	6.608	0.05965	50	30.17	0.6648	29.6	0.8128
30	13.18	0.1641	8.736	0.09795	60	36.69	1.000	35.6	1.138
40	18.84	0.3253	13.33	0.2080	70	42.68	1.398	41.8	1.527

Таблица 4 (окончание).

T, K	$C_p(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$S^\circ(T)$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$	T, K	$C_p(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$S^\circ(T)$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$
<i>Стеклообразное состояние</i>					<i>Высокоэластическое состояние</i>				
80	48.28	1.853	47.9	1.974	300	173.6	22.44	159.7	25.47
90	53.76	2.364	53.8	2.480	350	189.4	31.52	187.7	34.16
100	59.08	2.929	59.7	3.048	400	205.3	41.38	214.0	44.22
150	84.94	6.513	88.6	6.783	450	221.1	52.04	239.1	55.56
200	111.3	11.44	116.8	11.92	500	237.0	63.50	263.2	68.10
215.5	119.2	13.20	125.2	13.78	508	239.5	65.40	267.0	70.24
<i>Высокоэластическое состояние</i>					Полидецен-1 ⁸⁴				
215.5	147.7	13.20	125.2	13.78	<i>Кристаллическое состояние (сrII и сrI)</i>				
250	159.6	18.46	147.8	18.49	5	0.600	0.000836	0.214	0.000236
298.15	177.5	26.59	177.5	26.33	10	3.810	0.01013	1.392	0.00379
300	178.5	26.92	178.6	26.66	15	8.750	0.04105	3.830	0.01639
Поли-4-метилпентен-1 ⁸⁰					20	14.67	0.09925	7.136	0.04347
<i>Кристаллическое состояние</i>					25	21.24	0.1888	11.11	0.08882
5	0.483	0.0006	0.1458	0.0001	30	27.82	0.3117	15.57	0.1553
10	3.250	0.0090	1.194	0.0030	40	39.64	0.6484	25.17	0.3585
15	6.900	0.0343	3.196	0.0136	<i>Кристаллическое состояние (сrII и сrI)</i>				
20	10.78	0.0784	5.706	0.0357	50	51.39	1.104	35.28	0.6605
25	14.60	0.1421	8.532	0.0712	60	62.48	1.673	45.64	1.065
30	18.00	0.2236	11.49	0.1212	70	72.25	2.348	56.02	1.573
40	24.30	0.4364	17.57	0.2665	80	80.91	3.115	66.25	2.185
50	29.85	0.7075	23.60	0.4725	90	88.45	3.962	76.22	2.898
60	35.10	1.032	29.50	0.7381	100	96.09	4.885	85.94	3.709
70	40.35	1.410	35.31	1.062	150	137.3	10.73	132.8	9.186
80	45.70	1.840	41.05	1.444	200	174.2	18.52	177.3	16.95
90	50.90	2.323	46.73	1.883	250	211.2	28.17	220.2	26.89
100	55.90	2.857	54.36	2.379	276	230.1	33.90	242.0	32.90
150	77.55	6.206	79.22	5.677	<i>Кристаллическое состояние (сr I)</i>				
200	97.25	10.58	104.2	10.27	276	230.1	40.33	265.3	32.90
<i>Кристаллическое состояние</i>					298.15	246.1	45.61	283.7	38.97
250	118.7	15.98	128.2	16.08	301	249.0	46.31	286.0	39.79
298.15	139.2	22.18	150.9	22.80	<i>Жидкое состояние</i>				
350	161.0	29.98	174.9	31.24	301	287.8	53.54	310.0	39.79
400	183.0	38.58	197.8	40.56	350	307.3	68.08	354.7	56.07
450	204.0	48.24	220.6	51.02	400	335.2	84.13	397.6	74.89
500	225.0	58.97	243.2	62.62	450	363.7	102.6	438.7	95.80
508	228.0	60.78	246.8	64.58	<i>Стеклообразное состояние</i>				
<i>Жидкое состояние</i>					0	0	0	26.0	0
508	239.5	71.02	267.0	64.58	5	0.600	0.000836	26.2	0.129
550	248.9	84.31	292.1	76.36	10	3.810	0.01013	27.4	0.2619
600	256.5	96.93	314.1	91.52	15	8.750	0.04105	29.8	0.4030
<i>Стеклообразное состояние</i>					20	14.67	0.09925	33.1	0.5587
0	0	0	8	0	25	21.24	0.1888	37.1	0.7340
5	0.483	0.0006	8.1	0.0399	30	27.82	0.3117	41.6	0.9302
10	3.250	0.0090	9.2	0.0830	40	39.64	0.6484	51.2	1.392
15	6.900	0.0343	11.2	0.1336	50	51.39	1.104	61.6	1.966
20	10.78	0.0784	13.7	0.1957	60	62.48	1.673	71.6	2.611
25	14.60	0.1421	16.5	0.2712	70	72.25	2.348	82.0	3.378
30	18.00	0.2236	19.5	0.3611	80	80.91	3.115	92.3	4.253
40	24.30	0.4364	25.6	0.5864	90	88.45	3.962	102.2	5.220
50	29.85	0.7075	31.6	0.8725	100	96.09	4.885	111.9	6.285
60	35.10	1.032	37.5	1.218	150	137.3	10.73	158.8	13.06
70	40.35	1.410	43.3	1.622	200	174.2	18.52	203.3	22.10
80	45.70	1.840	49.1	2.084	208	180.5	20.03	210.5	23.75
90	50.90	2.323	54.7	2.603	<i>Высокоэластическое состояние</i>				
100	55.90	2.857	60.4	2.797	208	260.5	20.03	210.5	23.75
150	77.55	6.206	87.2	6.877	250	270.0	31.01	258.5	33.62
200	97.25	10.58	112.2	11.86	298.15	286.1	44.36	307.3	47.26
250	118.7	15.98	136.2	18.07	301	287.8	45.15	310.0	48.16
300	140.0	22.44	159.7	25.47					

Примечание. Приведенные термодинамические функции имеют следующие размерности: $C_p(T)$ и $S^\circ(T)$ — Дж · К⁻¹ · моль⁻¹, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ — кДж · моль⁻¹.

Таблица 5. Термохимические характеристики полиолефинов при 298.15 К и стандартном давлении.

Полимер	Физическое состояние ^a	$-\Delta_c H^\circ$,	$-\Delta_f H^\circ$,	$\Delta_f G^\circ$	$\Delta_f S^\circ$,	$\ln K_f^\circ$	Ссылки
		кДж · моль ⁻¹		Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹			
Полиэтилен	cr	1289.8±0.3	58.9±0.3	5.2±0.9	215.0±1.3	0.912	45, 46, 107
	h.e	1306.6±0.3	52.1±0.3	10.8±0.9	210.9±1.3	1.889	
Полидейтерозтилен	cr	1304.9±0.9	74.6±0.9	−1.7±1.3	244.4±1.0	−0.298	46, 67
	h.e	1312.2±0.9	67.1±0.9	1.0±1.3	228.3±1.3	0.170	
Полипропилен	cr	1951.4±0.4	86.2±0.4	10.1±0.9	339.7±1.5	1.775	45, 46
	h.e	1957.1±0.4	80.4±0.4	17.7±0.9	329.0±1.5	3.096	
Полибутен-1	cr	2609.8±0.4	107.6±0.4	25.2±1.0	475.4±1.6	4.420	45, 69
	h.e	2614.7±0.4	102.7±0.4	26.8±1.0	434.1±1.6	4.518	
Полипентен-1	cr	3250.9±1.9	145.0±1.9	18.7±2.8	551.9±1.8	3.267	46, 77
	h.e	3254.8±1.9	145.0±1.9	19.7±2.8	542.3±1.8	3.449	
Поли-3-метилбутен-1	cr	3225.7±2.5	141.0±2.5	25.3±3.0	557.8±2.0	4.432	46, 78
	g	3257.2±2.5	139.5±2.5	26.8±3.0	557.5±2.0	4.695	
Поли-4-метилпентен-1	cr	3898.7±1.8	177.4±1.8	21.4±2.4	666.7±1.2	3.749	46, 80
	g	3901.4±1.8	174.7±1.8	24.1±2.4	666.7±1.2	4.222	

^a Приняты следующие обозначения состояний полимеров: cr — кристаллический, g — стеклообразный, h.e — высокоэластический.

VIII. Термохимические характеристики

Термохимические характеристики полиолефинов приведены в табл. 5. Энтальпии сгорания получены по экспериментальным данным об энергиях сгорания $\Delta_c U$, измеренных калориметрическим методом. Поскольку все изученные полимеры были частично кристаллическими, то в экспериментах находили $\Delta_c U(\alpha)$. Полученные результаты пересчитывали к стандартному давлению и получали значения $\Delta_c U^\circ(\alpha)$, которые использовали для расчета энтальпий сгорания $\Delta_c H^\circ(\alpha)$. В свою очередь, по значениям $\Delta_c H^\circ(\alpha)$ и молярной энтальпии плавления полимера с $\alpha = 100\%$, вычисленной для $T = 298.15$ К, рассчитывали энтальпии сгорания полимера в кристаллическом и аморфном (стеклообразном или высокоэластическом) состояниях, используя следующие соотношения:

$$\Delta_c H^\circ(\text{cr}) = \Delta_c H^\circ(\alpha) + (1 - \alpha)\Delta_{\text{fus}}H^\circ(298.15 \text{ К}),$$

$$\Delta_c H^\circ(\text{a}) = \Delta_c H^\circ(\alpha) - \alpha\Delta_{\text{fus}}H^\circ(298.15 \text{ К}).$$

Здесь α выражена в долях единицы.

Энтальпию плавления полимера при 298.15 К вычисляли по уравнению

$$\Delta_{\text{fus}}H^\circ(298.15 \text{ К}) = \Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_{\text{fus}}^\circ) + \int_{T_{\text{fus}}}^{298.15 \text{ К}} [C_p^\circ(\text{a}) - C_p^\circ(\text{cr})]dT.$$

Заметим, что применение уравнения Кирхгоффа возможно при условии, что расчет проводится для постоянного давления. В данном случае оно используется при стандартном давлении (101.325 кПа).

Термохимические параметры образования (энтальпии $\Delta_f H^\circ$, энтропии $\Delta_f S^\circ$ и функции Гиббса $\Delta_f G^\circ$) изученных соединений вычислены по полученным калориметрическим данным об их энтальпиях сгорания (см. табл. 5) и абсолютных энтропиях (см. табл. 4), а также об энтальпиях образования жидкой воды и газообразного диоксида углерода, энтропиях углерода в форме графита и газообразного водорода, опубликованных в справочной литературе.⁹⁷ Методики соответствующих расчетов приведены в работах^{42, 57}. Например, для полибутена-1 $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$ соответствуют следующей реакции, протекающей при 298.15 К и стандартном давлении:⁶⁹

$4\text{C}(\text{cr}) + 4\text{H}_2(\text{gas}) = [-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-] (\text{cr})$ или (a).
Функцию Гиббса вычисляли по значениям $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f S^\circ$ по уравнению

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \Delta_f S^\circ.$$

IX. Термодинамические параметры реакций получения полиолефинов

Методики расчета термодинамических параметров реакций полимеризации по калориметрическим данным описаны в работах^{11, 13, 80}. Энтальпию полимеризации $\Delta_{\text{pol}}H^\circ$ вычисляли по энтальпиям сгорания мономера $\Delta_c H_M^\circ$ и соответствующего полимера $\Delta_c H_P^\circ$ при 298.15 К и 101.325 кПа

$$\Delta_{\text{pol}}H^\circ = \Delta_c H_M^\circ - \Delta_c H_P^\circ.$$

При других температурах энтальпии полимеризации найдены по уравнению Кирхгоффа

$$\Delta_{\text{pol}}H^\circ(T) = \Delta_{\text{pol}}H^\circ(298.15 \text{ К}) + \Delta[H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ К})], \quad (9)$$

где $\Delta[H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ К})]$ — разность энтальпий нагревания полимера и мономера в области 298.15 К – T.

Энтропия полимеризации $\Delta_{\text{pol}}S^\circ(T)$ рассчитана по энтропиям полимера $S_P^\circ(T)$ и мономера $S_M^\circ(T)$ при соответствующих температурах

$$\Delta_{\text{pol}}S^\circ(T) = S_P^\circ(T) - S_M^\circ(T).$$

Функция Гиббса вычислена по значениям $\Delta_{\text{pol}}H^\circ(T)$ и $\Delta_{\text{pol}}S^\circ(T)$

$$\Delta_{\text{pol}}G^\circ(T) = \Delta_{\text{pol}}H^\circ(T) - T\Delta_{\text{pol}}S^\circ(T).$$

Термодинамически равновесные концентрации мономера $[\text{M}]_e^\circ$ и полимера $[\text{P}]_e^\circ$ в равновесной реакционной смеси оценивали из соотношений

$$[\text{M}]_e^\circ = \exp \frac{\Delta_{\text{pol}}G^\circ(T)}{RT},$$

$$[\text{P}]_e^\circ = 1 - \exp \frac{\Delta_{\text{pol}}G^\circ(T)}{RT}.$$

Предельные температуры полимеризации T_{ceil}° изученных процессов находили по точке пересечения зависимостей

$$\Delta_{\text{pol}}H^{\circ}(T) = f(T) \quad (10a)$$

и

$$T\Delta_{\text{pol}}S^{\circ}(T) = f(T) \quad (10b)$$

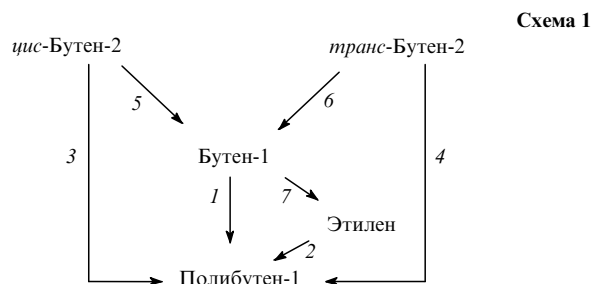
или оценивали по методу Дейнтон.¹³

Результаты расчетов представлены в табл. 6. В качестве исходных данных для расчета термодинамических параметров полимеризации для этилена было выбрано значение стандартной энтальпии полимеризации газообразного этилена в частично кристаллический полиэтилен при 298.15 К, опубликованное в работе⁹⁸, термодинамические функции полиэтилена⁶⁵ и температурная зависимость теплоемкости, температуры и энтальпии физических превращений мономера^{99, 100}. Для пропилена использовали значения $\Delta_{\text{pol}}H^{\circ}(\text{gas}; \text{sg и gas}; \text{a})$ при 298.15 К, полученные в работах^{45, 101}, а также его термодинамические функции⁶⁸ и $C_p^{\circ} = f(T)$, температуры и энтальпии фазовых переходов.^{102, 103}

Энтальпии полимеризации изобутилена опубликованы в статьях^{104–107}. Для определения термодинамических параметров полимеризации выбрано значение $\Delta_{\text{pol}}H^{\circ}(\text{gas}; \text{a})$ при 298.15 К, приведенное в работе¹⁰⁷. Все другие необходимые для расчетов данные найдены в публикациях, описывающих температурные зависимости теплоемкостей, температуры и энтальпии физических превращений для полиизобутилена^{74–76} и изобутилена^{103, 108}.

Предельные температуры полимеризации, оцененные по зависимостям (10), составили 670 К для этилена и 550 К для пропилена; оценка этого параметра для изобутилена по методу Дейнтон¹³ дала значение 390 К.

В работе⁶⁹ опубликованы термодинамические параметры процессов, приводящих к получению изотактического полибутена-1 (схема 1), для области температур 0–600 К при стандартном давлении. Энтальпии процессов при 298.15 К и 101.325 кПа рассчитаны по стандартным энтальпиям образования мономеров, взятым из работы¹⁰³, и энтальпиям образования полимера (см. табл. 5). Для других температур энтальпии процессов $\Delta_r H^{\circ}$ вычислили, используя температурные зависимости теплоемкости, значения температур и энтальпий фазовых переходов реагентов, приведенные в исследованиях^{69, 109} и в табл. 2 и 5. Энтропии процессов $\Delta_r S^{\circ}$ рассчитали по абсолютным значениям энтропий реагентов, а функции Гиббса $\Delta_r G^{\circ}$ — по значениям $\Delta_r H^{\circ}$ и $\Delta_r S^{\circ}$ для соответствующих температур.



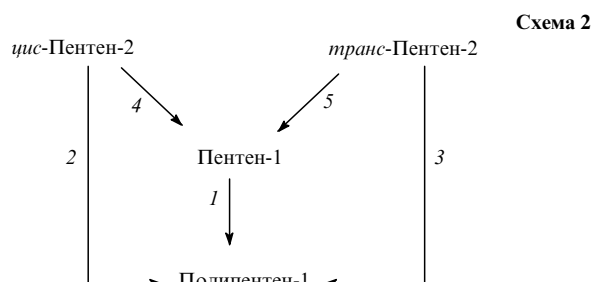
Методом Дейнтон¹³ по значениям $\Delta_r H^{\circ}$ и $\Delta_r S^{\circ}$ полимеризации оценены верхние предельные температуры T_{ceil}° прямого превращения бутена-1, *цис*- и *транс*-бутенов-2 и этилена в изотактический полибутен-1 (процессы 1, 3, 4 и 2). Они соответственно равны 520, 500, 490 и 640 К.

Для различных температур выполняются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^{\circ} &< 0 \text{ при } T < T_{\text{ceil}}^{\circ}, \\ \Delta_r G^{\circ} &= 0 \text{ при } T = T_{\text{ceil}}^{\circ}, \\ \Delta_r G^{\circ} &> 0 \text{ при } T > T_{\text{ceil}}^{\circ}. \end{aligned}$$

Это означает, что при $T < T_{\text{ceil}}^{\circ}$ равновесие процессов сдвинуто в сторону образования полимера и образующийся полимер термодинамически устойчив в отношении деполимеризации в исходный мономер; при $T > T_{\text{ceil}}^{\circ}$ полимер неустойчив в отношении указанных мономеров и при наличии кинетических условий быстро деполимеризуется. В отличие от процессов 3 и 4, процессы 5 и 6 имеют нижние предельные температуры — соответственно 830 и 910 К. В работах^{3, 110} показано, что изотактический полибутен-1 получается из *цис*- и *транс*-бутенов-2 после процессов их изомеризации в бутен-1, причем выход полимера мал. Это объясняется тем, что поскольку для процессов 5 и 6 значение $\Delta_r G^{\circ}$ положительно, равновесная концентрация бутена-1 в реакционной смеси мала. Равновесие реакции смещается в сторону повышения концентраций бутена-1 с ростом температуры, так как уменьшается $\Delta_r G^{\circ}$. Это должно приводить к увеличению выхода полибутена-1.

Процессы получения полипентена-1 можно представить следующей схемой:



По полученным в работе⁷⁷ результатам и соответствующим данным об исходных мономерах^{77, 111} авторы статьи¹¹¹ рассчитали термодинамические параметры процессов 1–5 для области температур 0–500 К; энтальпии процессов при 298.15 К — по энтальпиям образования реагентов (см. табл. 5 и работы^{77, 111}), при других температурах — по формуле Кирхгоффа (уравнение (9)). При этом использовали температурные зависимости теплоемкости, температуры и энтальпии физических превращений реагентов (см. табл. 2–4, работы^{77, 111}). Результаты показывают, что равновесие мономер $\rightleftharpoons$ полимер процессов 1–3 смещено в сторону образования полипентена-1: во всем изученном интервале температур $\Delta_{\text{pol}}G^{\circ} < 0$; абсолютные значения $\Delta_{\text{pol}}G^{\circ}$ процессов убывают с ростом температуры. Энтальпии и энтропии этих процессов также отрицательны, что обуславливает наличие верхних предельных температур полимеризации T_{ceil}° . Оценка их методом Дейнтон¹³ дала следующие значения: для процесса 1 — 590, 2 — 560 и 3 — 550 К. Видно, что значения термодинамических характеристик процессов полимеризации изомерных пентенов уменьшаются в ряду пентен-1 > *цис*-пентен-2 > *транс*-пентен-2.

Следует иметь в виду, что в процессах 2 и 3 полипентен-1 непосредственно не получается;³ его образованию предшествует стадия превращения *цис*- и *транс*-пентенов-2 в пентен-1 (процессы 4 и 5). Для них значение $\Delta_r G^{\circ}$ положительно. Это означает, что равновесие процессов сдвинуто влево. Но так как при повышенных температурах $\Delta_r G^{\circ}$ процессов невелики, то в равновесных реакционных смесях содержится некоторое количество пентена-1, образующегося из *цис*- и *транс*-пентенов-2. Например, при 500 К концентрация пентена-1 в реакционной смеси ~0.20 (процесс 4), ~0.10 молей (процесс 5). Эти концентрации вычислены по значениям термодинамических констант равновесия этих процессов K° , которые, в свою очередь, вычислены по уравнению изотермы Вант-Гоффа.

При понижении температуры значения равновесных концентраций пентена-1 в указанных процессах уменьшаются. Это является причиной небольших скоростей превращения

Таблица 6. Энтальпия ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), энтропия ($\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) и функция Гиббса ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) полимеризации олефинов в массе с образованием полиолефинов при стандартном давлении.

T, K	Физическое состояние реагентов ^a	$-\Delta_{\text{pol}} H^\circ$	$-\Delta_{\text{pol}} S^\circ$	$-\Delta_{\text{pol}} G^\circ$	T, K	Физическое состояние реагентов ^a	$-\Delta_{\text{pol}} H^\circ$	$-\Delta_{\text{pol}} S^\circ$	$-\Delta_{\text{pol}} G^\circ$
Этилен $\rightarrow$ полиэтилен ^b					транс-Бутен-2 $\rightarrow$ полибутен-1⁶⁹				
0	cr;cr	86.50	0	86.50	200	l;cr	70.9	99.9	50.9
	cr;g	80.95	-5.4	80.95		l;g	67.2	93.2	48.6
100	cr;cr	88.59	34.9	85.10	298.15	gas;cr	96.4	195	38.3
	cr;g	82.92	26.7	80.25		gas;h.e	91.5	184	36.8
200	gas;cr	108.7	171	74.44	400	gas;cr	95.7	193	18.6
	gas;g	102.7	161	70.42		gas;h.e	88.7	175	18.6
298.15	gas;cr	108.8	172	57.52	500	gas;l	83.0	170	-1.9
	gas;h.e	101.4	156	54.80	600	gas;l	80.4	165	-18.6
400	gas;cr	108.8	172	40.04	Изобутилен $\rightarrow$ полиизобутилен ^c				
	gas;h.e	99.63	151	39.11	0	cr;g	37	-5.7	37
500	gas;l	98.61	148	24.81	50	cr;g	37	2.6	37
600	gas;l	97.02	145	10.20	100	cr;g	39	20.3	36
Пропилен $\rightarrow$ полипропилен ^b					150	l;g	47	81.7	34
0	cr;cr	76.65	0	76.65	200	l;h.e	49	97.1	30
	cr;g	72.44	-1.1	72.44	250	l;h.e	51	102.5	25
100	l;cr	82.07	74.8	74.59	298.15	gas;h.e	72	183.5	17
	l;g	77.67	69.6	70.72	300	gas;h.e	72	184.1	17
200	l;cr	87.14	111	64.90	350	gas;h.e	71	180.1	8
	gas;g	82.55	105	61.61	380	gas;h.e	70	178.2	2
298.15	gas;cr	106.5	198	47.59	Пентен-1 $\rightarrow$ полипентен-1 ⁷⁷				
	gas;h.e	100.8	187	45.11	0	cr;cr	82	0	82
400	gas;cr	106.3	197	27.50		cr;g	80	-4	80
	gas;h.e	98.37	180	26.45	100	cr;cr	84	24	81
500	gas;l	95.96	175	8.71		cr;g	81	20	80
Бутен-1 $\rightarrow$ полибутен-1⁶⁹					200	l;cr	95	117	72
0	cr;cr	71.8	0	71.8		l;g	93	113	70
	cr;g	68.1	6.7	68.1	298.15	l;cr	99	133	60
	gas;cr	78.1	12.8	71.8		l;h.e	95	124	58
	gas;g	68.1	6.1	68.1	300	l;cr	99	133	59
100	l;cr	77.8	75.5	70.2		l;h.e	95	125	58
	l;g	74.1	68.9	67.2	400	gas;l	117	198	38
200	l;cr	83.1	114	57.2	500	gas;l	113	190	18
	l;g	79.5	107	58.0	цис-Пентен-2 $\rightarrow$ полипентен-1 ⁷⁷				
298.15	gas;cr	108	207	45.8	0	cr;cr	73	0	73
	gas;h.e	103	196	44.3		cr;g	71	-4	71
400	gas;cr	107	204	25.4	100	cr;cr	75	20	73
	gas;h.e	99.7	187	24.8		cr;g	72	16	71
500	gas;l	94.0	182	3.2	200	l;cr	87	114	64
600	gas;l	91.0	177	-14.7		l;g	85	111	63
цис-Бутен-2 $\rightarrow$ полибутен-1⁶⁹					298.15	l;cr	91	129	52
0	cr;cr	61.6	0	61.6		l;h.e	87	120	51
	cr;g	58.0	-6.7	58.0	300	l;cr	90	129	52
100	cr;cr	62.9	20.7	60.8		l;h.e	87	121	51
	cr;g	59.3	14.0	57.9	400	gas;l	109	195	31
200	l;cr	74.8	106	53.6	500	gas;l	105	185	12
	l;g	71.1	99.0	51.3	транс-Пентен-2 $\rightarrow$ полипентен-1 ⁷⁷				
298.15	gas;cr	101	201	40.8	0	cr;cr	69	0	69
	gas;h.e	95.7	190	39.2		cr;g	67	-4	67
400	gas;cr	99.0	196	20.5	100	cr;cr	70	18	69
	gas;h.e	92.1	179	20.4		cr;g	68	14	66
500	gas;l	85.7	172	0.3	200	l;cr	83	111	61
600	gas;l	82.6	166	-17.2		l;g	81	102	59
транс-Бутен-2 $\rightarrow$ полибутен-1⁶⁹					298.15	l;cr	87	127	49
0	cr;cr	56.3	0	56.3		l;h.e	83	118	48
	cr;g	52.7	-6.7	52.7	300	l;cr	87	127	49
100	cr;cr	57.4	17.0	55.7		l;h.e	83	119	48
	cr;g	53.8	10.3	52.7	400	gas;l	106	194	29
					500	gas;l	103	186	10

Таблица 6 (окончание).

T, K	Физическое состояние реагентов ^a	$-\Delta_{\text{pol}}H^\circ$	$-\Delta_{\text{pol}}S^\circ$	$-\Delta_{\text{pol}}G^\circ$	T, K	Физическое состояние реагентов ^a	$-\Delta_{\text{pol}}H^\circ$	$-\Delta_{\text{pol}}S^\circ$	$-\Delta_{\text{pol}}G^\circ$
3-Метилбутен-1 → поли-3-метилбутен-1⁷⁸					4-Метилпентен-1 → поли-4-метилпентен-1⁸⁰				
0	cr;cr	71	0	71	298.15	l;cr	99	131	60
	cr;g	70	0	70		l;g	94	122	58
100	cr;cr	73	20	71	400	gas;cr	126	214	41
	cr;g	72	20	70		gas;h.e	118	198	39
200	l;cr	84	112	61	500	gas;cr	124	209	19
	l;g	83	112	60		gas;h.e	114	189	20
298.15	gas;cr	112	211	49	600	gas;l	107	175	-2
	gas;g	111	211	48	цис-4-Метилпентен-2 → поли-4-метилпентен-1⁸⁰				
400	gas;cr	112	211	28	298.15	l;cr	93	134	53
	gas;h.e	109	206	27		l;g	87	126	49
500	gas;cr	111	210	6	400	gas;cr	121	220	33
	gas;h.e	107	201	6		gas;h.e	110	197	31
600	gas;l	104	198	-14	500	gas;cr	119	215	12
640	gas;l	104	196	-22		gas;h.e	113	207	9.5
Гексен-1 → полигексен-1⁹⁶					600	gas;l	103	183	-7
0	cr;g	84	-7.3	84	транс-4-Метилпентен-2 → поли-4-метилпентен-1⁸⁰				
50	cr;g	85	-2.3	85	298.15	l;cr	88	130	49
100	cr;g	86	9.9	84		l;g	82	128	44
150	l;g	97	94.3	83	400	gas;cr	117	216	31
200	l;g	100	111	78		gas;h.e	106	194	28
250	l;h.e	101	116	72	500	gas;cr	115	214	8
298.15	l;h.e	101	118	66		gas;h.e	102	186	9
300	l;h.e	101	118	66	600	gas;l	99	182	-10
4-Метилпентен-1 → поли-4-метилпентен-1⁸⁰					Децен-1 → полидецен-1⁸⁴				
0	cr;cr	82	0	82	0	crII;crII,crI	97	0	97
	cr;g	77	-8	77		crII;g	89	-26	89
	g;cr	84	15	84	100	crII;crII,crI	98	13	97
	g;g	79	7	79		crII;g	90	-13	91
100	cr;cr	83	28	80	200	crI;crII,crI	108	68	95
	cr;g	78	20	76		crI;g	100	42	92
	ov.l;cr	87	60	81	298.15	l;crI	123	141	81
	ov.l;g	82	52	77		l;h.e	116	118	81
200	l;cr	94	111	72	350	l;l	117	121	75
	l;g	89	103	69	400	l;l	118	123	69
					450	l;l	119	125	62

^a Приняты следующие обозначения состояний полимеров: l — жидкий, gas — газообразный, ov.l — переохлажденная жидкость.

^b Данные Л.Я.Цветковой. ^c Данные Н.Н.Смирновой.

цис- и транс-пентенов-2 в полипентен-1 и малого выхода полимера за время проведения реакции. Изменение соответствующей ситуации возможно на пути поисков более эффективных катализаторов изомеризации, увеличения концентрации катализаторов в реакционной смеси или нахождения физико-химических условий, ведущих к смещению равновесий 4 и 5 вправо. Однако следует иметь в виду, что повышение, например давления, не приведет к сдвигу равновесия из-за того, что реакции 4 и 5 идут без изменения числа молей реагентов. Варьирование растворителей также, по видимому, будет мало эффективным, так как физико-химические свойства изомеров близки и характер их взаимодействия с растворителем практически одинаков.

Сравнительно эффективным может быть повышение температуры. Экстраполяция зависимостей $\Delta_r H^\circ = f(T)$ и $T\Delta_r S^\circ = f(T)$ рассматриваемых процессов приводит к температурам, равным 2800 и 1700 K, при которых $\Delta_r G^\circ$ процессов 4 и 5 меняет знак (с плюса на минус). Однако верхняя предельная температура полимеризации пентена-1 составляет всего 590 K, поэтому предел варьирования температуры ограничен.

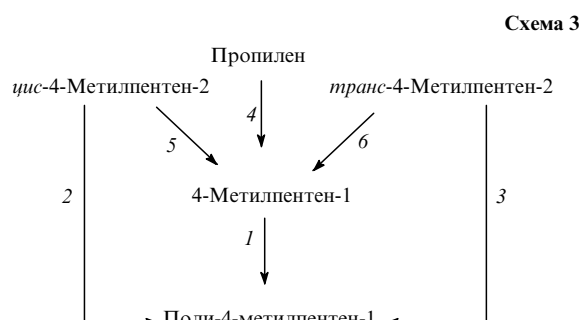
Термодинамические параметры полимеризации 3-метилбутена-1 не имеют каких-либо особенностей.^{78, 111} $\Delta_{\text{pol}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{pol}}S^\circ$ всюду отрицательны и их абсолютные значения увеличиваются с ростом температуры; функция Гиббса полимеризации отрицательна, она уменьшается с ростом температуры; верхняя предельная температура полимеризации $T_{\text{ceil}} = 572$ K.

Энтальпия полимеризации жидкого гексена-1 в высокоэластический полигексен-1 при 298.15 K и 101.325 кПа составляет -101 кДж·моль⁻¹. Это значение получено автором настоящего обзора по данным об энтальпиях образования жидкого мономера $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -72.38$ кДж·моль⁻¹ (работа¹⁰³) и высокоэластического полимера $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -173.6$ кДж·моль⁻¹, вычисленным по уравнению, приведенному в работе⁴⁶. Расчетное значение энтальпии полимеризации гексена-1 $\Delta_{\text{pol}}H^\circ = -82.8$ кДж·моль⁻¹, опубликованное в исследовании⁹⁶, является существенно заниженным.

Термодинамические функции гексена-1 для области 0–300 K опубликованы в работе⁹⁶. Все эти данные вместе с результатами, представленными в табл. 4, использованы для расчета термодинамических параметров полимеризации гек-

сена-1 в массе для области 0–300 К (см. табл. 6). Видно, что изменение стандартного значения функции Гиббса $\Delta_{\text{pol}}G^\circ(T)$ всюду отрицательно, а численные значения таковы, что можно сделать заключение о практически полном смещении равновесия реакции вправо. Экстраполяция по зависимостям $\Delta_{\text{pol}}H^\circ(T) = f(T)$ и $T\Delta_{\text{pol}}S^\circ(T) = f(T)$ для процесса жидкий мономер $\rightarrow$ высокоэластический полимер приводит к значению верхней предельной температуры полимеризации, равному 865 К. По уравнению изотермы Вант-Гоффа и значению $\Delta_{\text{pol}}G^\circ(300 \text{ К})$ оценена термодинамически равновесная концентрация мономера в реакционной смеси $[M]_e^\circ = 2 \cdot 10^{-12} \text{ м}$.

Реакции, приводящие к получению изотактического поли-4-метилпентена-1, могут быть представлены следующей схемой:



Реакции полимеризации 4-метилпентена-1, *цис*- и *транс*-4-метилпентенов-2 в поли-4-метилпентен-1 в массе и реакция димеризации пропилена в 4-метилпентен-1 имеют верхние предельные температуры полимеризации, соответственно равные 590, 540, 530 и 570 К. Численные значения T_{ceil}° найдены графическим методом по пересечению соответствующих температурных зависимостей энтальпий и энтропийных факторов: $\Delta_r H^\circ(T) = f(T)$ и $T\Delta_r S^\circ(T) = f(T)$. Значения энтальпии и энтропии взяты из табл. 6. При $T < T_{\text{ceil}}^\circ$ равновесие процессов 1–4 на схеме 3 сдвинуто в сторону образования продуктов реакции, $\Delta_r G^\circ < 0$. Энтальпии и энтропии этих процессов всюду отрицательны, причем их численные значения зависят от физического состояния реагентов и увеличиваются с ростом температуры.

Реакции изомеризации *цис*- и *транс*-4-метилпентенов-2 (процессы 5 и 6) не имеют ни верхней, ни нижней предельной температуры, что характерно для процессов, у которых $\Delta_r H^\circ > 0$, $\Delta_r S^\circ < 0$.¹¹ По этой причине изменение функции Гиббса положительно. В рассматриваемых процессах 5 и 6 $\Delta_r G^\circ$ имеют небольшие положительные значения: $\Delta_r G^\circ < 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это означает, что в равновесной реакционной смеси изомеров присутствует небольшое количество 4-метилпентена-1. В таком случае сдвиг равновесия возможен при условии непрерывного удаления 4-метилпентена-1 из реакционной смеси, например, при его полимеризации в поли-4-метилпентен-1, что и происходит при изомерной полимеризации *цис*- и *транс*-олефинов-2 в полиолефины-1.³ Из-за близости значений теплоемкости 4-метилпентена-1 и *цис*-, *транс*-изомеров 4-метилпентенов-2 влияние температуры на $\Delta_r H^\circ(T)$ и $\Delta_r S^\circ(T)$ мало. Энтальпии процессов вычислены по энтальпиям образования 4-метилпентена-1,¹¹² *цис*- и *транс*-метилпентенов-2,¹⁰³ пропилена¹⁰³ и поли-4-метилпентена-1.⁸⁰ Необходимые значения энтропий реагентов для расчета $\Delta_r S^\circ(T)$ взяты из работ^{80, 103}.

Как и для других олефинов, энтальпия и энтропия полимеризации децена-1 всюду отрицательны.⁸⁴ Из этого следует, что процесс полимеризации имеет верхнюю предельную температуру. Действительно, с ростом температуры $\Delta_{\text{pol}}G^\circ(T)$ убывает по абсолютной величине и при $T_{\text{ceil}}^\circ = 890 \text{ К}$ становится равной нулю, а при $T > T_{\text{ceil}}^\circ$ она

всюду положительна. Оценка T_{ceil}° выполнена по методу Дейнтонна.¹³ Полученное значение T_{ceil}° , по-видимому, значительно выше температуры начала термической деструкции полимера.

Х. Основные закономерности и особенности термодинамических свойств полиолефинов и параметров реакций их получения[†]

1. Термодинамические функции

Поскольку изученные полиолефины C_2-C_6 и C_{10} с линейными боковыми заместителями отличаются друг от друга числом метиленовых групп в указанных заместителях, то для одного и того же физического состояния полимеров при одинаковых температурах и давлениях можно ожидать регулярного изменения термодинамических свойств в зависимости от числа атомов углерода n в повторяющихся звеньях полимеров, как это имеет место, например, у парафинов,¹¹³ полиалкенов,⁷ полиальдегидов,¹¹⁴ полилактонов.⁶⁴

Наличие таких зависимостей обусловлено регулярным аддитивным вкладом метиленовых групп в соответствующие свойства перечисленных полимеров. Как оказалось, это в полной мере справедливо и для полиолефинов. В качестве примера на рис. 9–11 приведены изотермы (298.15 К) термодинамических свойств полиолефинов. Видно, что зависимости теплоемкости C_p° , энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропии $S^\circ(T)$ и функции Гиббса от n — прямые, хорошо описываемые уравнениями

$$C_p^\circ(\text{cr}) = -8 + 25.5n, \quad (11)$$

$$C_p^\circ(\text{h.e.}) = 8 + 27.8n, \quad (12)$$

$$[H^\circ(T) - H^\circ(0)](\text{cr}) = -1.1 + 4.0n, \quad (13)$$

$$[H^\circ(T) - H^\circ(0)](\text{h.e.}) = -2.42 + 4.68n, \quad (14)$$

[†] Подготовлено совместно с кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником НИИ химии при ННГУ Н.Н. Смирновой.

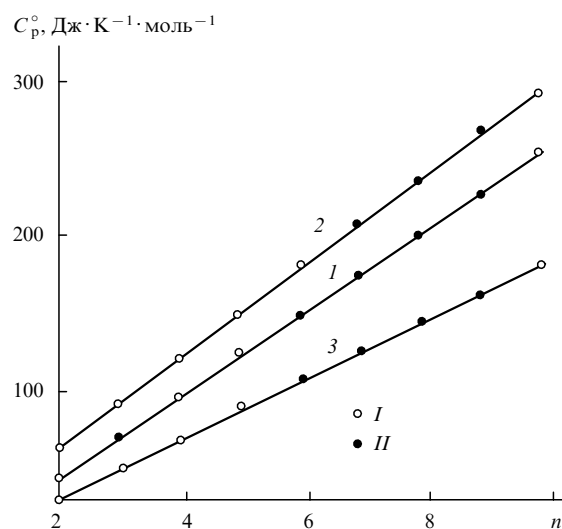


Рис. 9. Изотермы зависимостей теплоемкости полиолефинов с линейными боковыми заместителями от числа атомов углерода n в повторяющемся мономерном звене.

Состояние полимера: 1 — кристаллический, 2 — высокоэластический при $T = 298.15 \text{ К}$, 3 — кристаллический и стеклообразный при $T = 200 \text{ К}$; I — экспериментальные значения, II — данные экстраполяции.

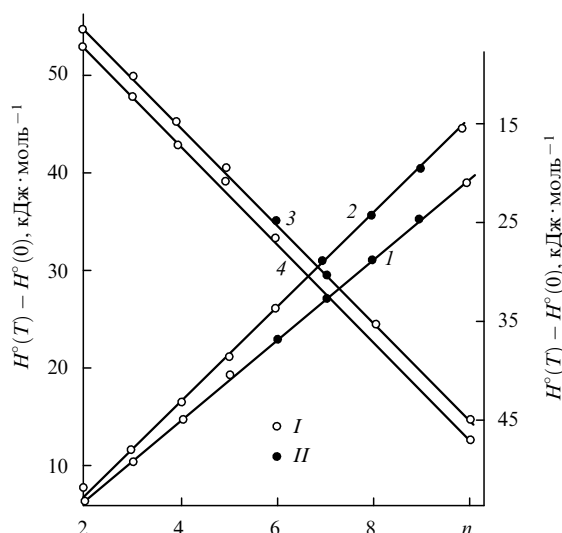


Рис. 10. Изотермы зависимостей энтальпии (1, 2) и функции Гиббса (3, 4) полиолефинов с линейными боковыми заместителями от числа атомов углерода n в повторяющемся мономерном звене при 298.15 К.

Состояние полимера: 1, 3 — высокоэластический, 2, 4 — кристаллический; I — экспериментальные значения, II — данные экстраполяции.

$$S^{\circ}(\text{cr}) = -21.2 + 30.2 n, \quad (15)$$

$$S^{\circ}(\text{h.e}) = -17.8 + 32.2 n, \quad (16)$$

$$[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)](\text{cr}) = 6.1 - 5.2 n, \quad (17)$$

$$[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)](\text{h.e}) = 3.5 - 5.1 n. \quad (18)$$

Уравнения получены с использованием экспериментальных данных о C_p° и вычисленных по температурным зависимостям теплоемкостей, температурам и энтальпиям физических превращений, энтальпий, энтропий и функций Гиббса изученных полиолефинов. Соответствующие экспериментальные значения C_p° совпадают с вычисленными по уравнениям (11) и (12) с погрешностью в пределах 2.5%; энтальпии, найденные по уравнениям (13) и (14) — в пределах 2%, а энтропии по уравнениям (15) и (16) — в пределах 3%. Это, в свою очередь, позволяет оценить численные значения ряда еще не изученных полиолефинов в тех же физических состояниях для тех же физических условий. Результаты этих оценок по уравнениям (11)–(18) приведены в табл. 7 для ближайших

Таблица 7. Термодинамические функции ряда высших полиолефинов, вычисленные по уравнениям (11)–(18); $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа.

Вещество	Физическое состояние	$C_p^{\circ}(T)$	$S^{\circ}(T)$	$H^{\circ}(T) - [G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$	
		Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹	Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹	кДж · моль ⁻¹	
Полигептен-1	cr	171	190	26.9	29.7
	h.e	203	208	30.3	31.7
Полиоктен-1	cr	196	220	30.9	34.7
	h.e	230	240	35.0	36.6
Полинонен-1	cr	222	251	34.9	39.9
	h.e	258	272	39.7	41.4
Полиундецен-1	cr	273	311	42.9	49.8
	h.e	314	336	49.1	51.1
Полидодецен-1	cr	298	341	46.9	54.8
	h.e	342	369	53.7	56.3

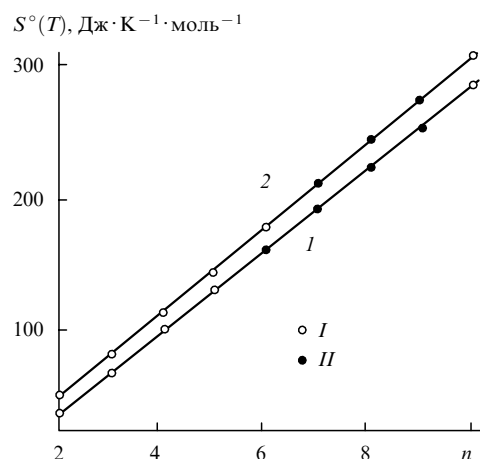


Рис. 11. Изотермы зависимостей энтропии полиолефинов с линейными боковыми заместителями от числа атомов углерода n в повторяющемся мономерном звене.

Состояние полимера: 1 — кристаллический, 2 — высокоэластический при $T = 298.15$ К; I — экспериментальные значения, II — данные экстраполяции.

аналогов изученных полиолефинов. Полагаем, что погрешность сделанных оценок для C_p° , $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, S° , $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ в пределах 3%.

2. Термохимические параметры образования

Энтальпии сгорания $\Delta_c H^{\circ}$ и образования $\Delta_f H^{\circ}$, энтропии образования $\Delta_f S^{\circ}$ изученных полиолефинов C_2 – C_6 , так же как и их термодинамические функции, хорошо описываются зависимостями термохимических параметров от числа атомов углерода в повторяющемся мономерном звене макромолекулы. При $T = 298.15$ К и стандартном давлении

$$\Delta_c H^{\circ}(\text{cr}) = -4.3 - 648.95 n, \quad (19)$$

$$\Delta_c H^{\circ}(\text{h.e}) = -7.97 - 649.5 n, \quad (20)$$

$$\Delta_f H^{\circ}(\text{cr}) = 4.4 - 30.4 n, \quad (21)$$

$$\Delta_f H^{\circ}(\text{h.e}) = 8.35 - 29.9 n. \quad (22)$$

Отклонения экспериментальных значений энтальпий сгорания от соответствующих прямых (уравнения (19) и (20)) в пределах 2.3%, энтальпий образования (уравнения (21) и (22)) — 5%.

При тех же физических условиях энтропии образования рассматриваемых полиолефинов описываются следующими уравнениями:

$$\Delta_f S^{\circ}(\text{cr}) = -6.1 - 108 n, \quad (23)$$

$$\Delta_f S^{\circ}(\text{h.e}) = -3.8 - 105.4 n. \quad (24)$$

Отклонения экспериментальных значений $\Delta_f S^{\circ}$ от рассчитанных в пределах 2%.

Выявленные зависимости также позволили оценить соответствующие значения термодинамических характеристик для еще не изученных полиолефинов и по данным об их $\Delta_f H^{\circ}$ и $\Delta_f S^{\circ}$ вычислить $\Delta_f G^{\circ}$ (табл. 8).

Таблица 8. Энтальпии сгорания и термохимические параметры образования ряда высших полиолефинов, вычисленные по уравнениям (19)–(24); $T = 298.15 \text{ К}$ и $p = 101.325 \text{ кПа}$.

Вещество	Физическое состояние	$-\Delta_c H^\circ$ кДж·моль ⁻¹	$-\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f S^\circ$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
Полигептен-1	cr	4547	208.4	18.8	762
	h.e	4554	201.0	20.2	742
Полиоктен-1	cr	5196	238.8	20.6	870
	h.e	5204	230.9	21.6	847
Полинонен-1	cr	5845	269.2	22.4	978
	h.e	5853	260.8	23.0	952
Полиундецен-1	cr	7143	330.0	26.0	1194
	h.e	7152	320.6	26.2	1163
Полидодецен-1	cr	7792	360.4	27.8	1302
	h.e	7802	350.5	27.9	1269

3. Термодинамические параметры плавления

Для высших полиолефинов характерен полиморфизм,^{72,90} а начиная с полидецена⁸⁶ — появление при кристаллизации двух типов кристаллов: образованных основными цепями макромолекул и образованных боковыми заместителями. Термодинамические параметры плавления различных кристаллических модификаций одного и того же полиолефина сильно различаются. Например, у полибутена-1 кристаллическая форма III плавится при 374 К, а форма I — при 407 К; энтальпии и энтропии плавления этих форм соответственно равны 2.67 и 7.11 кДж·моль⁻¹, 7.14 и 17.5 Дж·К⁻¹·моль⁻¹. У полидецена-1 температуры плавления кристаллов, образованных основными цепями и боковыми заместителями (276 и 301 К), различаются на 25 К, в то время как энтальпии и энтропии их плавления различаются незначительно. У большинства полиолефинов из нескольких кристаллических модификаций изучены термодинамические параметры плавления одной–двух. Известно, например, что поли-4-метилпентен-1 может образовывать пять различных кристаллических модификаций.⁸⁰

К настоящему времени изучены термодинамические характеристики лишь одной из них (см. табл. 2).⁸⁰ Из-за недостатка экспериментальных данных поиск количественных закономерностей в термодинамических характеристиках плавления полиолефинов пока затруднен. Можно лишь отметить, что из изученных полиолефинов наименьшую температуру плавления имеет полидецен — 276 К. При этой температуре плавятся кристаллы II, образованные основной цепью. Наивысшая температура плавления у поли-4-метилпентена-1 — 508 К. Наименьшая энтальпия плавления у полибутена-1 (кристаллическая форма III) 2.67 кДж·моль⁻¹, а наивысшая — у поли-4-метилпентена-1 — 10.24 кДж·моль⁻¹. Энтропии плавления полиолефинов лежат в пределах от 7 до 20 Дж·К⁻¹·моль⁻¹.

4. Параметры стеклования и стеклообразного состояния

Температуры стеклования полиолефинов с линейными боковыми цепями понижаются от 249 К у полибутена-1 до 208 К у полидецена-1. У полиолефинов с разветвленными боковыми заместителями T_g больше, чем у полиолефинов с неразветвленными заместителями. Например, у поли-3-метилбутена-1 и поли-4-метилпентена-1 температуры стеклования 327 и 300 К соответственно. У поли-3-метилбутена-1 T_g на 100 К больше, чем у его структурного изомера полипентена-1, а у поли-4-метилпентена-1 на 85 К больше, чем у полигексена-1. Этот интересный факт нуждается в дополнительном анализе.

Увеличение теплоемкости при расстекловывании $\Delta C_p(T_g)$ у всех изученных полиолефинов находится в пределах от 21 до 34 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ и соответствует, согласно Вундерлиху,⁸³ наличию от 2.5 до 3 «бусинок» — кинетически самостоятельных атомных групп — в повторяющемся мономерном звене полимера. Однако у полидецена-1 $\Delta C_p(T_g) = 60 \text{ Дж·К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, что соответствует практически пяти «бусинкам». Ясно, что это обусловлено появлением дополнительных самостоятельно колеблющихся атомных групп в связи с увеличением длины бокового заместителя.

В стеклообразном состоянии при $T = 0 \text{ К}$ энтропии полимеров $S_g^*(0)$ для большинства высших полиолефинов малы и изменяются от 0 у поли-3-метилбутена-1 до 8 у поли-4-метилпентена-1. Факт равенства $S_g^*(0)$ нулю у поли-3-метилбутена-1 связан с особенностями его структуры в кристаллическом и стеклообразном состояниях, такими же, как у поли-4-метилпентена-1, подробно рассмотренными в работе⁸⁰. Главной причиной является то, что в кристаллическом полимере плотность упаковки фрагментов макромолекул меньше, чем в стеклообразном. Это, в частности, приводит к тому, что у подобных полимеров T_g понижается с ростом степени кристалличности, так же как и их плотность, и наоборот, эти параметры увеличиваются при переходе полимера от частично кристаллического к аморфному стеклообразному состоянию.

У полидецена-1 наблюдается обычное для аморфных полимеров значение $S_g^*(0) = 26 \text{ Дж·К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$. По понятным причинам полимеры в стеклообразном состоянии обладают избыточной энтальпией по сравнению с их кристаллическим состоянием. У полиолефинов этот избыток $H_g^*(T) - H_{cr}^*(0)$ изменяется от 2 у поли-3-метилбутена-1 до 8.4 Дж·моль⁻¹ у полидецена-1.

5. Термодинамические характеристики реакций полимеризации

В изученном интервале температур реакции получения высших полиолефинов полимеризацией соответствующих мономеров в массе при стандартном давлении термодинамически разрешены. Стандартное значение функции Гиббса $\Delta_{pol}G^\circ$ всюду отрицательно. При 298.15 К и стандартном давлении $\Delta_{pol}G^\circ$ находится в пределах от 80 кДж·моль⁻¹ для реакции полимеризации бутена-1 до 116 кДж·моль⁻¹ для полимеризации децена-1 (мономер в жидком, а полимеры — в высокоэластическом состояниях). Ясно, что равновесие реакций мономер $\rightleftharpoons$ полимер практически полностью сдвинуто в сторону образования полимера. Энтальпии $\Delta_{pol}H^\circ$ и энтропии $\Delta_{pol}S^\circ$ также отрицательны, поэтому все рассмотренные процессы имеют соответствующие верхние предельные температуры полимеризации. Следует отметить, что все они сравнительно велики и находятся в пределах от 390 К для полиизобутилена до 890 К для полидецена-1.

На рис.12 представлены зависимости энтальпии, энтропии и функции Гиббса реакций полимеризации олефинов в массе с образованием соответствующих высших полиолефинов при 298.15 К и 101.325 кПа от числа атомов углерода n в молекулах исходных олефинов и соответствующих повторяющихся мономерных звеньях в образующихся макромолекулах полимеров (мономер в жидком, полимеры — в высокоэластическом состояниях). Видно, что энтальпии (тепловые эффекты) реакций полимеризации плавно увеличиваются от этилена ($n = 2$) к децену-1 ($n = 10$), причем кривая I с ростом n стремится к некоторому постоянному значению $\Delta_{pol}H^\circ$.

Лебедев и Рабинович¹¹⁵ показали, что энтальпию полимеризации мономеров, полимеризующихся по связи $C=C$, можно представить следующей суммой:

$$\Delta_{pol}H^\circ(T) = \Delta E_{at} + \Delta E_s + \Delta E_{s.n.} + \Delta E_{mol} + \Delta[H^\circ(T) - H^\circ(0)], \quad (25)$$

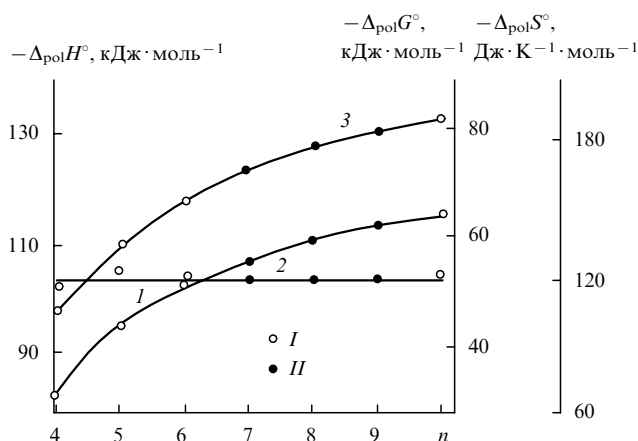


Рис. 12. Энтальпии (1), энтропии (2) и функции Гиббса (3) полимеризации олефинов в массе при $T = 298.15$ К и стандартном давлении. Мономеры в жидком состоянии, полимеры — в высокоэластическом; I — экспериментальные значения, II — данные экстраполяции.

где ΔE_{at} — разность средних энергий разрывающейся атомной связи $C=C$ и образующихся двух атомных связей $C-C$; ΔE_s — разность энергий сопряжения атомных связей в мономере и полимере; $\Delta E_{s,n}$ — разность энергий стерических напряжений в полимере и мономере; ΔE_{mol} — разность энергий межмолекулярного взаимодействия в мономере и полимере при 0 К; $[\Delta H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ — разность энергий нагревания полимера и мономера. Известно, что $\Delta E_{at} = 88$, $\Delta E_s = 9$ кДж·моль $^{-1}$ (энергия сверхсопряжения в мономере); $\Delta E_{s,n} < 4$ кДж·моль $^{-1}$ для реакций полимеризации монозамещенных виниловых мономеров, а $\Delta E_{mol} = 34$ кДж·моль $^{-1}$ для мономеров того же строения. Получается, что изменение $\Delta_{pol}H^\circ$ обусловлено лишь вкладом $[\Delta H^\circ(T) - H^\circ(0)]$. В самом деле, экспериментальные значения $[\Delta H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ увеличиваются с ростом n и в пределах погрешностей расчетов и допущений совпадают с вычисленными обратным расчетом из уравнения (25). Например, для реакции полимеризации бутена-1 $[\Delta H^\circ(T) - H^\circ(0)] = 34$ кДж·моль $^{-1}$ — эксперимент, 32 кДж·моль $^{-1}$ — расчет по уравнению (25); для полипентена-1 соответственно 40 и 41. В обоих случаях для 298.15 К, мономер в газообразном, а полимер — в высокоэластическом состоянии; при этих условиях уравнение (25) дает наилучшие результаты.

Энтропия полимеризации $\Delta_{pol}S^\circ$ (мономер — жидкий, полимер — высокоэластический) при 298.15 К приблизительно постоянная величина. Уменьшение энтропии реакции обусловлено главным образом процессом образования цепей и соответствует правилу, установленному Дейнтоном и Айвином.¹³ Согласно этому правилу, полимеризация мономеров в жидком состоянии по двойной $C=C$ -связи в аморфные полимеры приводит к уменьшению энтропии на 105–125 Дж·К $^{-1}$ ·моль $^{-1}$ (чаще всего на 125). В случае полимеризации рассматриваемых олефинов энтропия уменьшается на 120 Дж·К $^{-1}$ ·моль $^{-1}$.

Функция Гиббса полимеризации, как и энтальпия полимеризации также постепенно увеличивается с ростом n , и по форме зависимость $\Delta_{pol}G^\circ$ от n (кривая 3 на рис. 12) напоминает соответствующую зависимость $\Delta_{pol}H^\circ$ от n (кривая 1). Это связано, конечно, с тем, что $\Delta_{pol}H^\circ$ изменяется с ростом n , а энтропийный фактор $T\Delta_{pol}S^\circ$ ($T = 298.15$ К) имеет постоянное значение и не зависит от n . Поэтому из уравнения

$$\Delta_{pol}G^\circ = \Delta_{pol}H^\circ - T\Delta_{pol}S^\circ$$

следует, что формы кривых изотерм $\Delta_{pol}H^\circ$ и $\Delta_{pol}G^\circ$ от n должны быть идентичными.

Наличие плавных зависимостей энтальпии, энтропии и функции Гиббса полимеризации олефинов от n позволило оценить значения термодинамических характеристик реакции полимеризации олефинов (при 298.15 К и 101.325 кПа), для которых эксперименты по их определению еще не проводились. Результаты оценок следующие, кДж·моль $^{-1}$:

	Гептен-1	Октен-1	Нонен-1
$-\Delta_{pol}H^\circ$	107	111	114
$-\Delta_{pol}G^\circ$	72	76	79

Во всех случаях физическое состояние мономера и полимера л;е, энтропия полимеризации 120 Дж·К $^{-1}$ ·моль $^{-1}$.

В заключение отметим, что при анализе и обобщении опубликованных в литературе термодинамических характеристик полиолефинов и параметров реакций их получения полимеризацией соответствующих олефинов отобраны наиболее надежные из них (см. табл. 2–6). Эти параметры рекомендуются для практического использования. Выявлены количественные зависимости термодинамических свойств и параметров реакций от состава и структуры повторяющихся мономерных звеньев в макромолекулах полиолефинов, физического состояния реагентов и температуры при стандартном давлении. Они использованы для оценки численных значений соответствующих полиолефинов в ряду от полиэтилена до полидецена, еще не изученных экспериментально.

Литература

1. B.A.Krentsel, I.V.Kissin, V.J.Kleiner, L.L.Stotskaya. *Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins*. Hanser Pallichen, Germany, 1997 (in the press)
2. С.С.Иванчев, А.В.Крыжановский, И.И.Гапон, Е.Л.Пономарева. *Высокомолекуляр. соедин.*, **32A**, 66 (1990)
3. K.Endo, R.Ueda, T.Otsu. *Polym. J.*, **23**, 1173 (1991)
4. *Advances in Polyolefins*. (Eds R.B.Seymour, T.Chang). Plenum, New York, 1987
5. *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerisation*. (Eds W.Kaminsky, H.Sinn). Springer-Verlag, Berlin, 1988
6. Х.Савада. *Термодинамика полимеризации*. Химия, Москва, 1979
7. B.Lebedev, N.Smirnova. *Makromol. Chem. Phys.*, **195**, 35 (1994)
8. Б.В.Лебедев, Т.Г.Кулагина, Н.Н.Смирнова, Е.Г.Кипарисова, Н.В.Новоселова. *Журн. физ. химии*, **69**, 551 (1995)
9. В.Г.Васильев. Автореф. дис. канд. хим. наук. Нижегородский гостехуниверситет, Н.Новгород, 1994
10. B.Lebedev, A.Yevstropov. *Makromol. Chem.*, **185**, 1235 (1984)
11. Б.В.Лебедев. *Термодинамика полимеров*. Изд-во ГГУ, Горький, 1989
12. А.Мюнстер. *Химическая термодинамика*. Мир, Москва, 1989
13. F.S.Dainton, K.J.Ivin. *Quart. Rev.*, **12**, 61 (1958)
14. А.Тобольский. В кн. *Свойства и структура полимеров*. Химия, Москва, 1964. С.268
15. В.А.Кабанов, В.П.Зубов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **9**, 620 (1964)
16. П.Эткинс. *Физическая химия*. Мир, Москва, 1980. С.292
17. Я.А.Калашиников. *Физическая химия веществ при высоких давлениях*. Высшая школа, Москва, 1987
18. M.Ratzsch, Z.Wiss. Z. *Thechn. Hochsch. Chem. Lenna. Merseburg*, **13**, 328 (1972)
19. D.J.Steine, P.Witmer. *Makromol. Chem.*, **8**, 61 (1969)
20. J.Osugi, M.Okamoto. *Proceeding of the Fourth International Conference of High Pressure*. Kyoto, 1974. P.689
21. Б.Вундерлих, Г.Баур. *Теплоемкость линейных полимеров*. Мир, Москва, 1972
22. О.М.Полторак. *Термодинамика в физической химии*. Высшая школа, Москва, 1991
23. W.H.Stockmayer, C.E.Hecht. *J. Phys. Chem.*, **21**, 1954 (1953)
24. В.В.Тарасов. *Журн. физ. химии*, **24**, 111 (1950)
25. И.М.Лифшиц. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **22**, 471 (1952)

26. Ю.К.Годовский. В кн. *Теплофизика полимеров*. Химия, Москва, 1982. С.14
27. А.Г.Черноплеков. *Журн. физ. химии*, **15**, 878 (1951)
28. J.Jin, B.Wunderlich. *J. Phys. Chem.*, **95**, 9000 (1991)
29. J.Jin, A.Boller, B.Wunderlich, B.V.Lebedev. *Thermochim. Acta*, **234**, 103 (1994)
30. H.N.V.Temperley. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **56**, 55 (1956)
31. I.Gutzow. *Z. Phys. Chem.*, **221**, 153 (1962)
32. И.Гутцов. В кн. *Стеклообразное состояние*. Наука, Москва, 1965. С.62
33. Б.В.Лебедев, И.Б.Рабинович. *Докл. АН СССР*, **237**, 641 (1977)
34. N.Bekkedahl, H.Matheson. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **15**, 503 (1935)
35. E.Passaglia, H.K.Kevorkian. *J. Appl. Phys.*, **34**, 90 (1963)
36. Б.В.Лебедев, И.Б.Рабинович. *Высокомолекуляр. соед.*, **18Б**, 416 (1976)
37. A.B.Bestull, S.S.Chang. *J. Chem. Phys.*, **40**, 3781 (1964)
38. G.Adam, G.H.Gibbs. *J. Chem. Phys.*, **43**, 139 (1965)
39. A.Milchev, I.Gutzow. *J. Macromol. Sci. Phys., Ser. B*, **21**, 583 (1982)
40. В.Г.Ростиашвили, В.И.Иржак, Б.А.Розенберг. В кн. *Стеклование полимеров*. Химия, Ленинград, 1987. С.37
41. К.В.Кирьянов, В.И.Тельной. В кн. *Тр. по химии и химической технологии. (Межвузовский сборник)*. Вып. 4. ГГУ, Горький, 1975. С.109
42. С.М.Скуратов, В.П.Колесов, А.Ф.Воробьев. *Термохимия. Ч. 2*. Изд-во МГУ, Москва, 1966. С.13.
43. *Experimental Thermochemistry*. (Ed. F.D.Rossini). Interscience, New York, 1956
44. D.E.Roberts, W.W.Walton, R.B.Jessup. *J. Polym. Sci.*, **2**, 420 (1947)
45. R.M.Joshi, B.J.Zvolinski. *Macromolecules*, **1**, 25 (1968)
46. Б.В.Лебедев, Е.Г.Кипарисова. *Журн. физ. химии*, **70**, 1351 (1996)
47. F.S.Dainton, D.M.Evans, F.E.Hoare, T.P.Melia. *Polymer, Part II*, **3**, 263 (1962)
48. F.E.Karasz, H.E.Bair, J.O'Reily. *Polym. J.*, **8**, 547 (1967)
49. J.Bourderiat, A.Berton, J.Chaussey, R.Isnard, J.Odin. *Polym. Sci.*, **14**, 167 (1973)
50. Б.В.Лебедев, В.Я.Литягов. В кн. *Термодинамика органических соединений. (Межвузовский сборник)*. Вып. 5. ГГУ, Горький, 1976. С.89
51. В.М.Малышев, Г.А.Мильнер, Е.Л.Соркин, В.Ф.Шибакин. *Приборы и техника эксперимента*, **6**, 195 (1985)
52. Б.В.Лебедев, Т.А.Быкова, В.Г.Васильев, Б.Вундерлих. *Журн. физ. химии*, **68**, 15 (1994)
53. Е.Т.Веструм, Г.Т.Фурукава, Д.Р.МакКаллар. В кн. *Адиабатная низкотемпературная калориметрия*. Мир, Москва, 1971. С.13
54. М.Ш.Ягфаров. *Журн. физ. химии*, **43**, 1620 (1969)
55. Б.А.Гусев, А.А.Вечер, И.И.Кантарович, С.В.Далидович. В кн. *Термодинамика органических соединений. (Межвузовский сборник)*. ГГУ, Горький, 1988. С.72
56. Е.А.Gusev, S.V.Dalidovich, A.A.Vecher. *Thermochim. Acta*, **92**, 379 (1985)
57. Б.В.Лебедев, Н.Н.Смирнова, Е.Г.Кипарисова, В.Г.Васильев, Н.Ю.Суркова, В.И.Клейнер, Б.А.Кренцель. *Высокомолекуляр. соед.*, **35А**, 767 (1993)
58. M.Dole. *Fortsch. Hochpolym.-Forsch.*, **2**, 221 (1960)
59. Ю.К.Годовский. *Теплофизические методы исследования полимеров*. Химия, Москва, 1976
60. Б.В.Лебедев. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1979
61. Г.М.Бартенев, Г.М.Синицина, Н.В.Хихловская, А.В.Данилов. *Высокомолекуляр. соед.*, **34А**, 1 (1992)
62. В.Г.Васильев, А.Г.Стриковский, Б.В.Лебедев. В кн. *Термодинамика органических соединений. (Межвузовский сборник)*. ГГУ, Горький, 1989. С.13
63. Б.В.Лебедев, Н.Н.Мухина, Е.Г.Кипарисова. В кн. *Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. (Межвузовский сборник)*. Вып. 4. ГГУ, Горький, 1979. С.36
64. А.А.Евстропов. Дис. канд. хим. наук, ГГУ, Горький. 1981
65. U.Gaur, B.Wunderlich. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **10**, 119 (1981)
66. И.Б.Рабинович, Л.И.Павлинов, Г.П.Крылова. *Журн. физ. химии*, **41**, 2044 (1967)
67. Б.В.Лебедев, Н.Н.Смирнова. В кн. *Тез. докл. Всероссийской конф. по термическому анализу*. КГУ, Казань, 1996. С.220
68. U.Gaur, B.Wunderlich. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **10**, 1051 (1981)
69. Б.В.Лебедев, Л.Я.Цветкова, В.Г.Васильев, В.И.Клейнер, Б.А.Кренцель. *Высокомолекуляр. соед.*, **35А**, 1941 (1993)
70. H.Wilski, T.Grewer. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **6**, 33 (1964)
71. V.Bares, B.Wunderlich. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 861 (1973)
72. Г.П.Андрианова. *Физикохимия полиолефинов*. Химия, Москва, 1974
73. I.B.Rabinovich, A.N.Mochalov, L.Ya.Tsvetkova, T.B.Khlyustova, Ye.M.Moseyeva, V.A.Maslova. *Acta Polymerica*, **34**, 482 (1983)
74. J.D.Ferry, G.S.Parks. *J. Chem. Phys.*, **4**, 70 (1936)
75. G.T.Furukava, M.L.Reilly. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **56**, 285 (1983)
76. U.Gaur, B.V.Wunderlich, B.Wunderlich. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **12**, 29 (1983)
77. Б.В.Лебедев, Н.Н.Смирнова, Е.Г.Кипарисова, Д.Г.Фаминский, В.Г.Васильев, В.Ф.Василенко. *Высокомолекуляр. соед.*, **35А**, 1951 (1993)
78. E.G.Kiparisova, N.N.Smirnova, B.V.Lebedev. In *Abstracts of Reports of the First Southeast Asian Symposium on Thermophysical Properties*. Kuala Lumpur, Malaysia, 1995
79. T.P.Melia, A.Tyson. *Makromol. Chem.*, **B, 109**, 87 (1967)
80. Б.В.Лебедев, Н.Н.Смирнова, В.Г.Васильев, Е.Г.Кипарисова, В.И.Клейнер. *Высокомолекуляр. соед.*, **36А**, 1413 (1994)
81. Н.Н.Кузьмин, Е.И.Матухин, В.М.Поликарпов, Е.М.Антипов. *Высокомолекуляр. соед.*, **34А**, 63 (1992)
82. P.Corradini, G.Avitabile. *Eur. Polym. J.*, **4**, 2 (1968)
83. Б.Вундерлих. *Физика макромолекул*. Химия, Москва, 1976. С.133
84. Б.В.Лебедев, Н.Н.Смирнова, Е.Г.Кипарисова, В.И.Клейнер, М.И.Токар. *Высокомолекуляр. соед.*, **38**, 1996 (в печати)
85. В.Г.Васильев, Б.В.Лебедев, Н.В.Новоселова. *Высокомолекуляр. соед.*, **35А**, 621 (1995)
86. K.Soga, D.Lee, T. Shino. *Makromol. Chem.*, **190**, 2683 (1989)
87. В.А.Бернштейн, В.М.Егоров. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*. Химия, Ленинград, 1960
88. J.Wiley. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **9**, 1907 (1971)
89. V.H.Clampitt, R.H.Hughes. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **4**, 468 (1963)
90. *Кристаллические полиолефины. Т. 2*. (Под ред. Р.А.Раффа, К.В.Дока). Химия, Москва, 1970. С.165
91. В кн. *Энциклопедия полимеров. Т.2*. Изд-во Советская энциклопедия, Москва, 1974. С.202
92. К.С.Минскер, А.Г.Лиакумович, Ю.А.Сангалов, О.Д.Свирская, В.Н.Коробейникова, А.Х.Газизов. *Высокомолекуляр. соед.*, **16А**, 2751 (1974)
93. И.Б.Рабинович, Б.В.Лебедев. *Высокомолекуляр. соед.*, **21А**, 2025 (1979)
94. B.V.Lebedev, T.G.Kulagina, N.N.Smirnova. *J. Chem. Thermodyn.*, **26**, 941 (1994)
95. B.Wunderlich. *Thermochim. Acta*, **214**, 103 (1993)
96. Б.В.Лебедев, Н.К.Лебедев. *Термодинамика полигексена-1 в области 0–300 К*. Деп. в ВИНТИ, Москва. 1974. №2118
97. *Термические константы веществ. Вып. 1–5*. (Под ред. В.П.Глушко). Изд-во ВИНТИ, Москва, 1965–1972
98. H.Sawada. *J. Macromol. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **3**, 313 (1969)
99. C.J.Egan, J.D.Kemp. *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1264 (1937)
100. F.D.Rossini, J.W.Knoviton. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **19**, 249 (1937)
101. J.Richardson, G.H.Parks. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3545 (1939)
102. E.D.Coon, F.Daniels. *J. Phys. Chem.*, **37**, 1 (1933)
103. Д.Сталл, Э.Вестрам, Г.Зинке. *Химическая термодинамика органических соединений*. Мир, Москва, 1971
104. F.S.Dainton, K.J.Ivin. *Trans. Faraday. Soc.*, **46**, 331 (1950)
105. A.Evans, M.Polanyi. *Nature (London)*, **152**, 738 (1943)
106. R.Biddulph, W.Longworth, J.Renfold. *Polymer*, **1**, 521 (1960)
107. G.Parks, H.Mocher. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **A1**, 1973 (1963)
108. S.S.Todd, G.S.Parks. *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 134 (1936)
109. K.Takeda, O.Yamomura, H.Soga. *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, 607 (1991)
110. Б.А.Кренцель, В.И.Клейнер, Л.Л.Стоцкая. *Высшие полиолефины*. Химия, Москва, 1984
111. J.Chao, K.R.Hell. *Thermochim. Acta*, **64**, 285 (1983)

112. H.F.Bartolo, F.D.Rossini. *J. Phys. Chem.*, **64**, 1685 (1960)
113. *Физика и химия твердого состояния органических соединений*. Мир, Москва, 1967
114. Б.В.Лебедев, В.Г.Васильев. *Высокомолекуляр. соед.*, **39А**, 1997 (в печати)
115. Б.В.Лебедев, И.Б.Рабинович. В кн. *Тр. по химии и химической технологии. (Межвузовский сборник)*. Вып. 2. ГГУ, Горький, 1972. С.68

THERMODYNAMICS OF POLYOLEFINS

B.V.Lebedev

Chemical Research Institute of the Lobachevskii Nizhegorod State University

23/5, Prosp. Gagarina, 603600 Nizhny Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831-2)35-6480

The thermodynamic properties of polyethylene, polydeuterioethylene, polypropylene, polybutene-1, polypentene-1, poly-3-methylbutene-1, polyhexene-1, polyisobutylene, poly-4-methylpentene-1, polydecene-1 and the thermodynamic parameters of their formation reactions over the range from 0 to 600 K are discussed. Recommended values of the thermodynamic variables are listed. The regularities of a change in the thermodynamic properties of polyolefins and in the parameters of their formation reactions depending on the composition and structure of monomers and polymers, their physical states and temperature at standard pressure are established.

Bibliography — 115 references.

Received 7th May 1996