МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

На правах рукописи

Смирнова Наталья Николаевна

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

(Специальность 02.00.04 - физическая химия)

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

(р

Научный консультант

\

Д-Іачалї-ни

JCjfo

проф. Лебедев Б.В

-2-

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 7

ВВЕДЕНИЕ 9

ЧАСТЫ

АППАРАТУРА, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Глава 1. Описание, калибровка и поверка калориметрической

аппаратуры 25

1.1. Установки и методики изучения теплоемкости

веществ в области 5 - 700 К 25

1.2. Калориметры и методики измерений энтальпий полимеризации и энтальпий растворения 40

1.3. Калориметр и методика определения энтальпий сгорания 47

Глава 2. Методы получения основных термодинамических

характеристик веществ по калориметрическим данным 52

2.1. Методы определения температур и энтальпий физических переходов и чистоты изученных

веществ по калориметрическим данным 52

2.2. Определение степени кристалличности полимеров и способы оценки термодинамических свойств полимеров в аморфном и кристаллическом состояниях по калориметрическим данным

для частично кристаллических образцов 59

2.3. Расчет термодинамических характеристик процессов полимеризации по калориметрическим данным 66

-з - ЧАСТЬ II

ТЕРМОДИНАМИКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ОДИНАРНЫМИ С-С-СВЯЗЯМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ И РЕАКЦИЙ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Глава 3. Полиолефины 70

3.1. Данные о термодинамических свойствах полиолефинов

и термодинамических характеристиках реакций их синтеза полимеризацией олефинов, полученные в настоящей работе 70

3.1.1. Поли(дейтероэтилен) 70

3.1.2. Поли(пентен-1) 74

3.1.3. Поли(децен-І) 83

3.1.4. Поли(3-метилбутен-1) 90

3.1.5. Поли(4-метилпентен-1) и 4-метилпентен-1 96

3.1.6. Поли(винилциклогексан) и винил циклогексан 109

3.2. Термодинамические свойства полиолефинов

и термодинамические характеристики реакций их

получения, рассчитанные по калориметрическим

данным, опубликованным в литературе 120

3.2.1. Поли(этилен) 120

3.2.2. Поли(пропилен) 125

3.2.3. Поли(бутен-І) 130

3.2.4. Поли(изобутилен) 138

3.2.5 .Поли(гексен-1) 140

3.2.6. Сополимеры этилена с пропиленом 143

3.2.7. Сополимер этилена с бутеном-1 152

3.3. Термодинамические характеристики получения полиолефинов полимеризацией циклоолефинов

с раскрытием циклов 154

-4¬

3.4. Основные закономерности в термодинамических свойствах полиолефинов и термодинамических характеристиках их получения 159

Глава 4. Полистиролы 188

4.1. Данные о термодинамических свойствах полистиролов и термодинамических характеристиках реакций их

синтеза, полученные в настоящей работе 188

4.1.1. Атактический поли(стирол) 188

4.1.2. Синдиотактический поли(стирол) 194

4.1.3. Поли(дейтеростирол), поли(І-монодейтеростирол), поли(2,2-дидейтеростирол), поли(1,2,2-тридейтерости- рол), поли(4,5,6,7,8-пентадейтеростирол), регулярно чередующийся сополимер стирола с дейтеростиролом

и дейтеростирол 207

4.1.4. Сшитый и «сверхсшитый» поли(стирол) 217

4.2. Термодинамические свойства полистиролов и термодинамические характеристики реакций их получения, рассчитанные по калориметрическим данным, опубликованным в литературе 222

4.2.1. Изотактический поли(стирол), 222

4.2.2. Поли(а-метилстирол) 226

4.2.3 .Поли(р-метил стирол) 230

4.3. Основные закономерности в термодинамических свойствах полистиролов и термодинамических характеристиках их получения 232

-5-

ЧАСТЬ III

ТЕРМОДИНАМИКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ДВОЙНЫМИ С=С-СВЯЗЯМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Глава 5. Полиалкенамеры 240

5.1. Данные о термодинамических свойствах полиалкенамеров и термодинамических характеристиках реакций их синтеза, полученные в настоящей работе 240

5.1.1. Регулярно чередующийся сополимер этилена и бутадиена-1,3 = 1,3-полигексенамер 240

5.1.2. Регулярно чередующийся сополимер пропилена и бутадиена-1,3 = поли-4-метилгексенамер и

4- метилциклогексен 247

5.1.3. Регулярно чередующиеся цис- и транс- сополимеры

пропилена и изопрена = цис- и транс- поли-2,4-диметилгексенамер 256

5.1.4. Полигептенамер и циклогептен 262

5.1.5. Полиоктенамер и циклооктен 270

5.2. Термодинамические свойства углеводородных полимеров с двой¬ными С=С-связями в основной цепи и термодинамические ха¬рактеристики реакций их получения, рассчитанные по калориметрическим данным, опубликованным в литературе...279

5.2.1. цис- и транс-Поли(ацетилены) 279

5.2.2. цис- и транс-Полибутадиены-1,4 282

5.2.3. цис-и транс-Полибутенамеры 290

5.2.4. цис- и транс-Полипентенамеры 292

5.2.5. цис-Поли(2-метилбутадиен-1,4) (цис-поли(изопрен)) ....298 \*

5.2.6. Поли(2-метилпентадиен-1,3) 302

5.2.7. Полиоктадиенамер 1,5 303

5.3. Основные закономерности в термодинамических

свойствах полиалкенамеров и термодинамических характеристиках реакций их синтеза 306

ЧАСТЬ IV

ТЕРМОДИНАМИКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛЫ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Глава 6. Термодинамика метатезисных и аддитивных полимеров норборнена и дициклопентадиена (Данные полученны в настоящей работе) 330

6.1. Аддитивный поли(норборнен) и норборнен 330

6.2. Метатезисный поли(норборнен) 336

6.3. Аддитивный поли(дициклопентадиен) и экзо-дициклопентадиен 340

6.4. Метатезисные экзо- и эндо-поли(дициклопентадиены) 347

6.5. Основные закономерности в термодинамических свойствах аддитивных и метатезисных поли(норбор- ненов), поли(дициклопентадиенов) и термодинамических характеристиках их получения 355

Глава 7. Другие углеводородные полимеры,

содержащие циклы в основной цепи 359

7.1. Поли(аценафтилен) 359

7.2.. Полифенилены 365

7.2.1 Фенилированный полифенилен и 1,4-бис-(2,4,5-трифенилцик- лопентадиенон-3-ил)бензол 366

7.2.2. Полипарафенилен и полиметафенилен 371

7.2.3. Сравнение термодинамических свойств

полифениленов 371

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ 373

ЛИТЕРАТУРА 382

ОСНОВНЫЕРЕЗУЛЬТАТЫИВЫВОДЫ

СовокупностьтермодинамическихданныхнастоящейработыосвойствахуглеводородныхполимеровсоответствующихмономеровитермодинамическиххарактеристикахполимеризационнодеполимеризационныхравновесийреакцийполученияуказанныхполимеровпредставляетсобойвпервыеразработанныйразделхимическойтермодинамикиуглеводородныхполимеровСоответствующиеданныедляотдельныхсистеммономерполимерэтотермодинамическиеосновытехнологииполученияновыхполимеровиоптимизацииужесуществующихосновадляпоискаоптимальныхфизикохимическихусловийпрактическогоиспользованияполимеровВыявленныезависимоститермодинамическихсвойствполимеровитермодинамическиххарактеристикреакцийихполученияотсоставаиструктурыполимеровихфизическихсостоянийитемпературыоткрываютвозможностипрогнозированиясвойствнеизученныхавнекоторыхслучаяхещеинеполученныхполимеровВсеперечисленныеданныевведенывкомпьютерныйбанкданныхотермодинамическихсвойствахмономеровсоответствующихполимеровитермодинамическиххарактеристикреакцийполимеризацииТермополсоздаваемыйвлабораториитермодинамикиполимеровНИИХННГУгдеработаетавторнастоящейработыОниоткрываютширокиевозможностидлякомпьютерногомоделированияпроцессовполученияполимеровсзаданнымкомплексомтермодинамическиххарактеристикИспользованиеперечисленныхвозможностейвнаучныхиприкладныхразработкахможетсущественноповыситьихэффективностьОсобоезначениеполученныеданныеприобретаюттакжеприихиспользованиивразработкепроцессовутилизациивторичногополимерногоуглеводородногосырьяРешениеэтойпроблемывпоследниегодыприобрелоогромноезначениеособеннодляпромышленноразвитыхстранТермодинамическоемоделированиепроцессовхимическойпереработкиполимерныхотходовпозволяетсделатьнаиболееобоснованныйвыборсамыхрациональныхизнихВсеперечне

ленныевозможностиуженашлипрактическоеприменениевполимернойнаукеипрактике

ВработеподаннымпрецизионнойадиабатическойвакуумнойкалориметриивысокоточнойдинамическойкалориметрииизотермическойкалориметриисгоранияидругихкалориметрическихметодоввпервыеполученкомплекстермодинамическиххарактеристикдляуглеводородныхполимеровотносящихсякразнымклассамвысокомолекулярныхсоединенийполиолефинамполистироламполиалкенамерамполинорборненамиполидициклопентадиенаматакжерядасоответствующихмономеровВчастностиприведенытемпературныезависимоститеплоемкостиС°ДТдляобластиотдоКдляполимероввчастичнокристаллическомстеклообразномкристаллическомвысокоэластическомижидкомсостоянияхтемпературыТэнтальпии°энтропии°фазовыхирелаксационныхпревращенийпараметрыстеклованияистеклообразногосостояниятемпературныеинтервалыстеклованиятемпературыстеклованияТ°увеличениетеплоемкостиприрасстеклованииАС°°конфигурационныеэнтропии°нулевыеэнтропиистеклообразногосостояния°разностьнулевыхэнтальпийполимероввстеклообразномикристаллическомсостоянияхН°Н°гтермодинамическиефункцииизученныхобъектовв

разныхфизическихсостоянияхС°ТН°ТН°°°°дляобластиотТ—доТКстандартныеэнтальпиисгоранияАСН°итермодинамическиефункцииобразованияполимеровимономеров

изпростыхвеществприКэнтальпии°энтропии°и

функцииГиббса°образованиятермодинамическиехарактеристики

реакцийсинтезаполимеровполимеризациейисополимеризациейсоответствующихмономероввмасседляобластиотТдочКпристандартномдавленииэнтальпииДроіН°Тэнтропии°функцииГиббса°полимеризациитермодинамическиеконстантыполимеризационнодеполимеризационныхравновесийК°оврядеслучаевравновесныеконцентрациимономероввравновеснойреакционнойсмесиМ°итермодинамическиравновесныевыходыполимераР°верхниепредельные

температурыполимеризации°