

УДК 541.64:536.7

## ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИ[5,5-ДИФТОР-6,6-БИС-(ТРИФТОРМЕТИЛ)НОРБОРНЕНА] И ПОЛИ[5,5,6-ТРИФТОР-6-(ГЕПТАФТОРПРОПОКСИ)НОРБОРНЕНА] В ОБЛАСТИ 0–340 К<sup>1</sup>

© 2002 г. А. В. Маркин\*, Б. В. Лебедев\*, Н. Н. Смирнова\*,  
Н. Б. Беспалова\*\*, Е. Ш. Финкельштейн\*\*

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

\*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

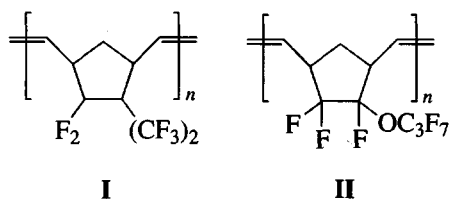
Поступила в редакцию 29.03.2001 г.

Принята в печать 07.05.2001 г.

Методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии изучены температурные зависимости теплоемкости поли[5,5-дифтор-6,6-бис-(трифторметил)норборнена] и поли[5,5,6-трифтор-6-(гептафторпропокси)норборнена] в области 6–340 К с погрешностью в основном около 0.2 %. В интервале 10–15 К у поли[5,5,6-трифтор-6-(гептафторпропокси)норборнена] выявлен и охарактеризован релаксационный переход, обусловленный, по-видимому, размораживанием колебательных движений гептафторпропокси групп. По полученным данным о  $C_p^0 = f(T)$  рассчитаны термодинамические функции полимеров в стеклообразном состоянии в области 0–340 К. Выполнен анализ температурных зависимостей теплоемкости изученных образцов и, для сравнения, метатезисного полинорборнена на основе теории теплоемкости Тарасова для цепных структур.

### ВВЕДЕНИЕ

Высокомолекулярные соединения класса полинорборнена или поли(циклопентиленивинилена) представляют собой вещества, имеющие циклолинейную основную цепь с различными боковыми заместителями в определенных точках макроцепи. Такие соединения, синтезированные по реакции полимеризационного метатезиса с раскрытием кольца [1], представляют интерес в качестве перспективных материалов для создания газоразделительных мембран [2]. Наиболее интересными являются полинорборнены с перфторалкильными заместителями: поли[5,5-дифтор-6,6-бис-(трифторметил)норборнен] (I) и поли(5,5,6-трифтор-6-(гептафторпропокси)норборнен] (II).



В отличие от большинства галоген- и кремний-содержащих производных норборнена, соединения I и II проявили не только хорошие газоразделительные свойства [3], но и высокую стабильность. Кроме того, указанные полифторнорборнены не растворимы в углеводородных растворителях, что позволяет рассматривать возможность использования этих продуктов для разделения промышленных газовых смесей, в состав которых всегда входят углеводороды (метан, этан, этилен и т.д.) [4].

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости полинорборненов I и II в области 6–340 К, выявление физических превращений при нагревании и охлаждении полимеров, расчет по полученным данным термодинамических функций  $C_p^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(0)$ ,  $S^0(T) - S^0(0)$ ,  $G^0(T) - H^0(0)$  для области 0–340 К, анализ температурных зависимостей теплоемкости изученных образцов и, для сравнения, изученного ранее метатезисного полинорборнена [5] на основе теории теплоемкости Тарасова для цепных структур [6, 7].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33819 и 98-03-40012) и Министерства науки и технологий Российской Федерации (решение от 15.01.1996 г.).

E-mail: lebedevb@ichem.unn.runnet.ru (Лебедев Борис Владимирович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы

Исследованные образцы I и II получены в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН по реакции метатезисной полимеризации 5,5-дифтор-6,6-бис-(трифторметил)-бицикло-[2,2,1]-гепт-2-ена и 5,5,6-трифтор-6-(гептафторпропокси)-бицикло-[2,2,1]-гепт-2-ена по методике [4].

Характеристическая вязкость  $[\eta]$  полинорборненов I и II составляет 2.4 и 2.2 дл/г соответственно (определена в МЭК при 295 К).

Для полимеров I и II получили  $M_n = 90650$ ,  $M_w = 112580$ ,  $M_w/M_n = 1.24$  и 45720, 57607, 1.26 соответственно.

Для полимера I

|               |          |         |          |
|---------------|----------|---------|----------|
| Найдено, %:   | C 40.68; | H 2.30; | F 57.0.  |
| Вычислено, %: | C 40.60; | H 2.25; | F 57.15. |

Для полимера II

|               |          |         |          |
|---------------|----------|---------|----------|
| Найдено, %:   | C 36.08; | H 1.78; | F 56.80. |
| Вычислено, %: | C 36.14; | H 1.80; | F 57.22. |

Аппаратура и методика измерений

Для измерения теплоемкости полимеров в области 6–340 К использовали теплофизическую установку БКТ-3 – полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в публикациях [8, 9]. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты марки ОСЧ 11-4, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта РФ. Из анализа полученных результатов следует, что погрешность измерения  $C_p^\circ$  при гелиевых температурах – в пределах 2%; при повышении температуры до 40 К она уменьшалась до 0.5% и при  $T > 40$  К составляла ~0.2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

Масса полимеров I и II, помещенных в калориметрическую ампулу, составляла 0.4555 г и 0.4328 г соответственно. Для полимера I в восьми сериях измерений, отражающих последовательность проведения эксперимента, получено 217 экспериментальных значений  $C_p^\circ$ ; для полимера II в четырех сериях – 182. Теплоемкость полимера I в

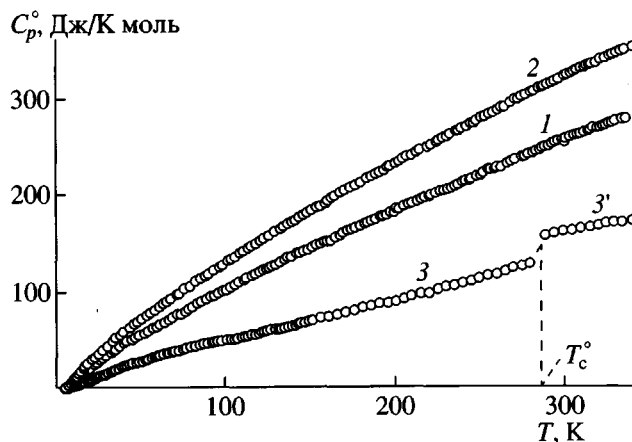
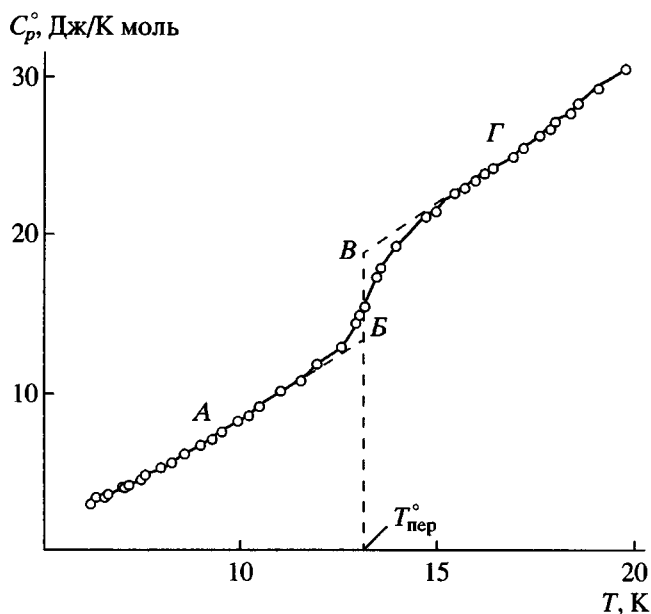


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости стеклообразных полимеров I (1) и II (2), а также стеклообразного (3) и высокоэластического (3') метатезисного полинорборнена.

области 6–340 К составляла от 65 до 30% суммарной теплоемкости ампулы с веществом; теплоемкость полимера II в указанном интервале – 90–26%. Экспериментальные значения теплоемкости усредняли на ЭВМ с помощью степенных и полулогарифмических полиномов так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений  $C_p^\circ$  от усредняющей кривой  $C_p^\circ = f(T)$  не превышало погрешности измерений теплоемкости.

Экспериментальные значения  $C_p^\circ$  вместе с усредняющими кривыми  $C_p^\circ = f(T)$  приведены на рис. 1; там же для сравнения представлена температурная зависимость теплоемкости метатезисного полинорборнена [5].

Видно, что теплоемкость полимера II всюду больше теплоемкости полимера I. Различие их теплоемкостей составляет в среднем 25%. На зависимости  $C_p^\circ = f(T)$  полимера II в области 10–15 К наблюдается аномальное изменение теплоемкости, по форме напоминающее расстекловывание. Этот участок кривой  $C_p^\circ = f(T)$  изображен отдельно на рис. 2. В остальном теплоемкости полимеров I и II не имеют каких-либо особенностей: они плавно увеличиваются с ростом температуры. Теплоемкость метатезисного полинорборнена всюду меньше теплоемкости полимеров I и II на 50 и 60% соответственно. Причины различия вполне очевидны и связаны с тем, что для указанных полимеров, в отличие от метатезисного полинорборнена, дополнительный вклад в  $C_p^\circ$  обуславливается боковы-



**Рис. 2.** Проявление релаксационного перехода на температурной зависимости теплоемкости полимера II:  $AG$  – теплоемкость в интервале перехода,  $T_{\text{пер}}^{\circ}$  – температура перехода,  $BB$  – увеличение теплоемкости при переходе  $\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пер}}^{\circ})$ .

ми трифторметиленами и гептафторпропокси-группами.

Аномалия теплоемкости полимера II связана, по-видимому, с релаксационным переходом, вызванным размораживанием колебательных движений гептафторпропокси-групп. Подобного рода переходы были обнаружены нами ранее при  $T < 20$  К; например, для дендритного политриперфторфенилгермана [10] переход вызван возбуждением колебаний перфторфенильных заместителей, связанных с атомом германия.

Выявленный в полимере II релаксационный переход имеет следующие термодинамические характеристики: интервал перехода 10–15 К, температура перехода  $T_{\text{пер}}^{\circ} = 13.5$  К, увеличение теплоемкости при  $T_{\text{пер}}^{\circ}$   $\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пер}}^{\circ}) = 11$  Дж/К моль, конфигурационная энтропия  $S_{\text{конф}}^{\circ} = 2.8$  Дж/К моль; она вычислена по уравнению, приведенному в работе [11]:

$$S_{\text{конф}}^{\circ} = \Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пер}}^{\circ}) \ln 1.29, \quad (1)$$

где 1.29 – постоянная для полимеров, равная  $T_{\text{пер}}^{\circ}/T_2^{\circ}$ ;  $T_2^{\circ}$  – температура Кауцмана [12]. Приведенные значения  $T_{\text{пер}}^{\circ}$  и  $\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пер}}^{\circ})$  найдены гра-

фически (см. рис. 2). В отличие от метатезисного полинорборнена, полимеры I и II в изученной области температур не расстекловываются.

Согласно Тарасову [6, 7], скелетная теплоемкость цепочечных полимеров описывается двухпараметровой функцией теплоемкости

$$C_{1,3}^{\circ} = D_1(\theta_1/T) - \theta_3/\theta_1 [D_1(\theta_3/T) - D_3(\theta_1/T)] \quad (2)$$

Здесь  $D_1$  и  $D_3$  – символы функции теплоемкости Тарасова и Дебая;  $\theta_1$  и  $\theta_3$  – соответствующие характеристические температуры;  $\theta_1/\theta_3$  – параметр межцепного взаимодействия. Он изменяется от нуля до единицы. Конкретный вид функций  $D_1$  и  $D_3$  приведен, например, в работах [6, 7, 13].

Полагая, что при  $T < 100$  К вклад атомных колебаний в теплоемкость рассмотренных полимеров мал, можно принять, что в указанной области температуры  $C_p^{\circ} = C_{1,3}^{\circ}$ . Основываясь на этом, по экспериментальным значениям  $C_p^{\circ}$  полимеров I и II подобрали для них значения  $\theta_1$  и  $\theta_3$ . В интервале 20–27 К для полимера I  $\theta_1 = 155.3$  К и  $\theta_3 = 46.6$  К; для полимера II  $\theta_1 = 66.4$  К и  $\theta_3 = 53.2$  К. То же сделали для метатезисного полинорборнена  $\theta_1 = 127.8$  К и  $\theta_3 = 74.5$  К (использовали значения  $C_p^{\circ}$  этого полимера, опубликованные в работе [5]).

Подбор  $\theta_1$  и  $\theta_3$  выполнили с помощью таблиц Черноплекова [14].

Соответствующие параметры межцепного взаимодействия  $\theta_3/\theta_1$  оказались равными 0.3 и 0.8 для полимеров I и II, для метатезисного полинорборнена  $\theta_3/\theta_1 = 0.6$ . Получается, что наибольшее межцепное взаимодействие наблюдается у полимера I, а наименьшее – у полимера II. У метатезисного полинорборнена значение  $\theta_3/\theta_1$  является некоторым средним между параметрами взаимодействия полимеров I и II. Отметим, что с подобранными значениями  $\theta_1$  и  $\theta_3$  уравнение (2) воспроизводит экспериментальные значения теплоемкости в интервале 19–27 К для всех рассмотренных полимеров с погрешностью в пределах 2.5%.

#### Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций изученных полимеров (таблица)  $C_p^{\circ}$  экстраполи-

Термодинамические функции стеклообразных полимеров I и II (в расчете на 1 моль повторяющихся мономерных звеньев  $M = 266.134$  и  $332.140$  г/моль соответственно;  $p = 101.325$  кПа)

| $T, K$ | $C_p^\circ, \text{Дж/К моль}$ | $H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж/моль}$ | $S^\circ(T) - S^\circ(0), \text{Дж/К моль}$ | $-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж/моль}$ |
|--------|-------------------------------|--|---|---|
| 0      | 0/0                           | 0/0  | 0/0   | 0/0   |
| 5      | 2.296/1.779                   | 0.003/0.0023                               | 0.7881/0.6154                               | 0.001/0.0008                                  |
| 10     | 9.953/7.845                   | 0.0337/0.0271                              | 4.735/3.754                                 | 0.0136/0.0112                                 |
| 15     | 16.87/21.45                   | 0.1010/0.0893                              | 10.10/8.579                                 | 0.0505/0.0394                                 |
| 20     | 24.03/30.70                   | 0.2034/0.2203                              | 15.95/16.06                                 | 0.1155/0.1009                                 |
| 25     | 29.98/38.88                   | 0.3383/0.3947                              | 21.94/23.81                                 | 0.2103/0.2006                                 |
| 30     | 36.42/46.20                   | 0.5050/0.6061                              | 28.00/31.50                                 | 0.3351/0.3389                                 |
| 40     | 47.79/59.50                   | 0.9261/1.139                               | 40.04/46.73                                 | 0.6754/0.7306                                 |
| 50     | 56.84/72.42                   | 1.450/1.799                                | 51.69/61.40                                 | 1.135/1.272                                   |
| 60     | 65.36/83.81                   | 2.062/2.580                                | 62.82/75.62                                 | 1.707/1.957                                   |
| 70     | 75.03/96.46                   | 2.762/3.480                                | 73.59/89.47                                 | 2.390/2.783                                   |
| 80     | 84.19/108.2                   | 3.559/4.506                                | 84.22/103.2                                 | 3.179/3.746                                   |
| 90     | 93.56/119.3                   | 4.453/5.642                                | 94.74/116.5                                 | 4.074/4.845                                   |
| 100    | 102.6/130.7                   | 5.434/6.892                                | 105.1/129.7                                 | 5.073/6.076                                   |
| 150    | 145.4/184.4                   | 11.66/14.80                                | 155.0/193.0                                 | 11.59/14.16                                   |
| 200    | 183.6/232.9                   | 19.99/25.25                                | 202.1/252.9                                 | 20.52/25.32                                   |
| 250    | 220.7/278.7                   | 30.06/38.04                                | 247.3/309.8                                 | 31.76/39.40                                   |
| 298.15 | 255.7/321.3                   | 41.54/52.50                                | 289.2/362.5                                 | 44.68/55.59                                   |
| 300    | 257.0/322.8                   | 42.06/53.10                                | 290.8/364.5                                 | 45.22/56.26                                   |
| 340    | 280.8/352.1                   | 52.80/66.63                                | 324.5/406.8                                 | 57.53/71.69                                   |

Примечание. В числителе – для полимера I, в знаменателе – для полимера II.

ровали от 6 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^\circ = nD(\theta_D/T), \quad (3)$$

Здесь  $D$  – символ функции теплоемкости Дебая,  $n = 3$  и  $2$ ,  $\theta_D = 46.64$  и  $44.65$  К – специально подобранные параметры для полимеров I и II соответственно.

Уравнение (3) с указанными параметрами  $n$  и  $\theta_D$  описывает соответствующие экспериментальные значения  $C_p^\circ$  в интервале 7–15 К с погрешностью приблизительно  $\pm 1.2\%$ . При расчете функций принимали, что при температурах между 0 К и началом измерений теплоемкости уравнение (3) воспроизводит значения  $C_p^\circ$  полимеров I и II с той же погрешностью.

Расчет  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  и  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  выполняли численным интегрированием зависимостей  $C_p^\circ = f(T)$  и  $C_p^\circ = f(\ln T)$  соответственно. Функции Гиббса  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  вычислили по значениям  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$

и  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ . Детали расчета функций описаны в работе [15].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivin K.J., Mol J.C. Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. London: Acad. Press, 1997.
2. Финкельштейн Е.Ш., Беспалова Н.Б., Портных Е.Б., Маковецкий К.Л., Островская И.Я., Шишацкий С.М., Ямпольский Ю.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 489.
3. Teplyakov V.V., Paul D.R., Bepalova N.B., Finkelshtein E.Sh. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 16. P. 4218.
4. Yampol'ski Yu.P., Bepalova N.B., Finkelshtein E.Sh., Bondar V.I., Popov A.V. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 10. P. 2872.
5. Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г., Маковецкий К.Л., Горбачева Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 77.
6. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 9. С. 1430.
7. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
8. Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.

9. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
10. Лебедев Б.В. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 11. С. 1869.
11. Adam G., Gibbs J.U. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
12. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. № 2. P. 218.
13. Тарасов В.В., Юницкий Г.А. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 8. С. 2076.
14. Черноплеков П.А. // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 7. С. 878.
15. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.

## Thermodynamics of Poly[5,5-difluoro-6,6-bis(trifluoromethyl)norbornene] and Poly[5,5,6-trifluoro-6-(heptafluoropropoxy)norbornene] in the 0–340 K Range

A. V. Markin\*, B. V. Lebedev\*, N. N. Smirnova\*,  
N. B. Bespalova\*\* and E. Sh. Finkel'shtein\*\*

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

\*\*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—Using the data of precision adiabatic vacuum calorimetry, the temperature dependences of the heat capacities of poly[5,5-difluoro-6,6-bis(trifluoromethyl)norbornene] and poly[5,5,6-trifluoro-6-(heptafluoropropoxy)norbornene] in the 6–340 K range were mostly studied with an error of about 0.2%. It was determined that poly[5,5,6-trifluoro-6-(heptafluoropropoxy)norbornene] undergoes a relaxation transition in the range from 10 to 15 K which is apparently related to the activation of the vibrational motion of heptafluoropropoxy groups. Based on the  $C_p^o = f(T)$  data, the thermodynamic functions of the polymers of interest in the glassy state were calculated in the range 0–340 K. The temperature dependences of the heat capacity of the studied polymers and the metathesis poly(norbornene) (for comparison) were analyzed in terms of the Tarasov heat capacity theory developed for chain structures.