

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) I X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1967

УДК 678.745:678.01:53

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА \*

*Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Л. Я. Мартыненко*

В связи с выявлением возможности полимеризации акрилонитрила (АН) в твердом состоянии [1] возрос интерес к его термодинамическим характеристикам в соответствующей температурной области. Однако данные относительно фазовых переходов АН в твердом состоянии, полученные разными авторами [2, 3], расходятся между собой. В связи с этим в данной работе калориметрически изучена температурная зависимость теплоемкости ( $C_p$ ) АН в интервале 58—300° К с точностью около 0,2%. В этой же области температур измерена теплоемкость полиакрилонитрила (ПАН). По полученным результатам определены температуры и теплоты фазовых переходов АН; рассчитаны термодинамические функции АН и ПАН, а также изменения этих функций при полимеризации. Вычислена теплоемкость ( $C_v$ ) для АН до 160° К.

### Экспериментальная часть

Теплоемкость определяли в адиабатическом вакуумном калориметре, конструкция которого, а также методика измерений описаны в [4]. Тепловое значение калориметра определено в серии опытов с эталонной бензойной кислотой (ГОСТ 8550-61). Температуру калориметра и подъем ее в опытах измеряли платиновым термометром сопротивления, прокалиброванным методом сравнения с двумя эталонными термометрами ВНИИМ. Точность измерения температуры составляла 0,001°. Точность абсолютных значений температуры около 0,01°.

Правильность методики работы была проверена в опытах по измерению теплоемкости химически чистого KCl. Тепловое значение калориметра не превышало 50% суммарной теплоемкости системы (калориметра с веществом). Для улучшения теплопроводности калориметр с веществом заполняли сухим гелием при атмосферном давлении.

Около 25 г образца АН, приготовленного из препарата марки «чистый», высушенно пятикратно фосфора и дважды перегнано в колонке. Из этой навески отбирали среднюю фракцию, имевшую  $n_D^{25}$  1,39144;  $n_D^{25}$  1,38766 и  $d_4^{20}$  0,8064;  $d_4^{25}$  0,8003 г/см<sup>3</sup>, что соответствует литературным данным [5]. После измерений теплоемкости использованный АН имел  $n_D^{20}$  1,39147 и  $d_4^{20}$  0,8068 г/см<sup>3</sup>, из чего ясно, что он не претерпел изменений.

ПАН получали по методике [6]. Его молекулярный вес, определенный вискозиметрически, составлял 140 000.

Калориметр с АН и ПАН охлаждали со скоростями 0,2 и 2 град/мин. После достижения 57° К образцы выдерживали при этой температуре сутки, после чего измеряли теплоемкость сериями по 2—3 точки примерно через градус с интервалами 5—7° между сериями. Вблизи температур фазовых переходов проводили измерения с максимально возможной частотой.

Разброс экспериментальных значений теплоемкости АН (рисунок) около усредняющей кривой между 60 и 190° К как правило не превышал 0,2%, а в нескольких случаях достигал 0,4%; в области 190—300° К указанные отклонения не превышали 0,5%. Для ПАН среднее отклонение экспериментальных точек от усредняющей кривой во всей области измерений 0,4%, а максимальное — 0,6%.

\* 2-е сообщение из серии «Термодинамика мономеров и полимеров винилового ряда».

## Обсуждение результатов

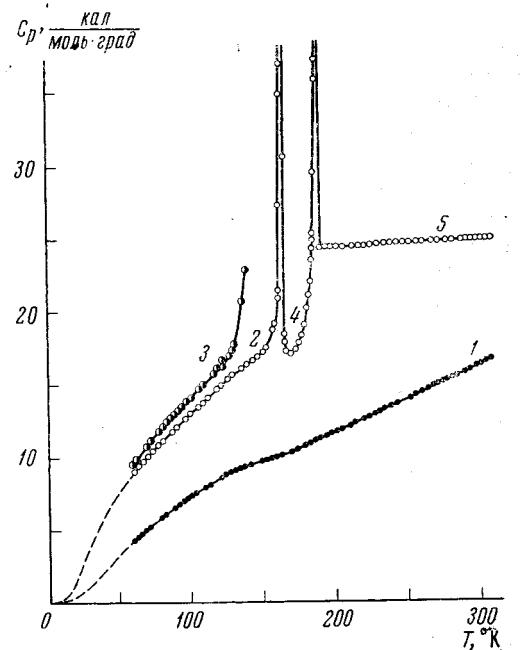
Теплоемкость АН, охлажденного со скоростью 2 град/мин (рисунок), монотонно возрастает от 9,40 кал/моль·град при 57° К до 17,60 кал/моль·град при 137° К. В интервале 137—138° К наблюдается быстрый рост теплоемкости до 22,92 кал/моль·град, после чего происходит необратимый процесс, теплота которого  $\Delta H = -152$  кал/моль. В течение этого процесса изменение температуры ( $\Delta T$ ) системы регистрировали с соблюдением условий адиабатичности. Полагая, что  $\Delta T$  пропорционально степени превращения, можно было следить за кинетикой перехода. Кривая в координатах температура — время имеет S-образную форму и значительный индукционный период, что характерно для фазовых переходов в твердом состоянии.

По окончании превращения (прекращение подъема температуры системы) теплоемкость АН описывается уже кривой 2, которая получена для образца АН, предварительно охлаждавшегося со скоростью 0,2 град/мин. Теплота превращения рассчитана по  $\Delta T$ , теплоемкостям и массам двух форм АН, существующих в процессе превращения. При этом отношение массы образующейся формы ко всей массе АН приравнивали к отношению  $\Delta T$  в данный момент к максимальному  $\Delta T$  за все время процесса. Теплоемкости при 138° К отсчитаны по кривой 2 (для образующейся формы) и путем экстраполяции кривой 3 (для исходной формы).

Превращение в твердом состоянии АН при 138° К наблюдали также в работе [2] по термографической кривой, причем считали это переходом стекло →

→ кристалл. Превращение АН при 138° К, наблюдавшееся по кривой теплоемкости [3], объясняется переходом переохлажденной высокотемпературной фазы, частично сохранившейся до 138° К, в стабильную при этой температуре низкотемпературную фазу. Как указано в [3], даже при быстром охлаждении (50 град/мин) АН до температур жидкого азота получаются продукты не стеклообразные, а кристаллические, что установлено рентгенографически. Существование кристаллических низкотемпературных фаз АН в области 77—160° К и высокотемпературных — между 160 и 190° К установлено также в работе [7]. Ввиду изложенного авторы считают обоснованным мнение [3] относительно природы превращения АН при 138° К.

После охлаждения до 57° К АН, претерпевшего превращение при 138° К, температурная зависимость его теплоемкости описывается кривой 2 (рисунок), полученной нами в результате измерения теплоемкости образца АН, предварительно охлажденного от жидкого состояния до 57° К со скоростью 0,2 град/мин и выдержанного при этой температуре сутки. В этом случае плавный рост теплоемкости с повышением температуры происходит



Зависимость теплоемкости ( $C_p$ ) от температуры:

1 — ПАН; 2 — низкотемпературная кристаллическая фаза АН; 3 — метастабильная смесь низкотемпературной и высокотемпературной фаз АН; 4 — высокотемпературная кристаллическая фаза АН; 5 — жидкий АН

до 150° К, затем она очень быстро повышается, и ее график претерпевает разрыв при  $162,8 \pm 0,1$ ° К. При этой температуре происходит обратимый фазовый переход в твердом состоянии, для которого  $\Delta H = -388 \pm 4$  кал/моль. Эта величина является средним значением результатов трех измерений, выполненных методом непрерывного ввода тепла [8]. Совпадение этих результатов с точностью до нескольких кал/моль подтверждает обратимость перехода. Фазовый переход АН при 160° К наблюдался также в работе [3]. Ввиду того, что кристаллическая структура соответствующих фаз не описана, мы, как и авторы [3], ниже называем их низкотемпературной (ниже 162,8°) и высокотемпературной (выше 162,8°) фазами.

После перехода низкотемпературной фазы в высокотемпературную теплоемкость АН быстро возрастает до 26 кал/моль·град при 184° К. Начиная со 184° К наблюдается аномальный рост теплоемкости, соответствующий предплавлению. Плавление происходит при  $190,10 \pm 0,05$ ° К и сопровождается поглощением  $1250 \pm 10$  кал/моль (средний результат трех определений методом непрерывного ввода теплоты).

В работе [2] наблюдали аномалию теплоемкости АН при 113° К, а в [3] отмечали аномалии также при 108 и 149° К, причем при 149° К аномалия проявлялась только в нескольких опытах. Авторы не наблюдали этих аномалий, ввиду чего возможность их появления связывают с различного рода нестабильностями структуры АН, охлаждавшегося слишком быстро (например, в [3] — охлаждение со скоростью 50 град/мин, в [2] — конденсирование паров АН на стенки, охлаждаемые жидким азотом). Кривая 2 рисунка экстраполирована к 0° К по уравнению (1), представляющему собой линейную комбинацию функций Дебая и Эйнштейна:

$$C_p = 2D(160/T) + E_1(132/T) + E_2(408/T) + 6E_3(600/T), \quad (1)$$

где D и E — символы функций Дебая и Эйнштейна соответственно; 160, 132, 408 и 600 — подобранные постоянные параметры. Уравнение (1) описывает экспериментальные данные в интервале 60—130° К с точностью не хуже 0,4 %. Графическим интегрированием по кривым  $C_p = f(T)$  и  $C_p = f(\lg T)$  вычислены функции  $S^0, H^0 - H_0^0, G^0 - G_0^0$  для низкотемпературной и высокотемпературной твердых фаз и жидкого АН. В табл. 1 приведены соответствующие графически усредненные результаты.

В работе [9] рассчитана энтропия АН в идеальном газовом состоянии. Для 298° К получено  $S^0 = 65,47$  кал/моль·град. Если к нашей экспериментальной величине жидкого АН при той же температуре  $S^0 = 43,7$  кал/моль·град прибавить энтропию парообразования  $\Delta S_{\text{пар}} = \Delta H_{\text{пар}} / 298^\circ = 26,0$  кал/моль·град, получим  $S_{\text{пар}}^0 = 69,7$  кал/моль·град ( $\Delta H_{\text{пар}}$  рассчитана по температурной зависимости давления пара около 298° К [10]).

Принято [11—14], что решеточный вклад в теплоемкость молекулярных кристаллов может быть рассчитан по функции Дебая для шести степеней свободы, три из которых относятся к поступательным колебаниям и три — к вращательным, причем характеристическая температура ( $\theta_D$ ) является средней. Исходя из этого и нашей экспериментальной величины теплоемкости АН для 57° К, которую относим практически только к решеточной теплоемкости, мы получили значение  $\theta_D = 147$ . С этой величиной по формуле  $C_v, \text{реш} = 6D(\theta_D/T)$  вычислены значения  $C_{v_i, \text{реш}}$  для интервала 60—160° К, которые приведены в табл. 2. В табл. 2 также даны значения атомной слагаемой  $C_v$ , атом для АН, рассчитанной по функции Эйнштейна для всех 15 частот атомных колебаний, приведенных в [9]. В табл. 2 даны также отношения экспериментальных значений  $C_p$  к суммарным рассчитанным значениям  $C_v$ .

Экспериментальные результаты для ПАН приведены в табл. 3 и на рисунке. Как видно из рисунка, теплоемкость ПАН в среднем на 40 % меньше теплоемкости твердого АН, аналогично тому, что наблюдается у других соответствующих мономеров и полимеров. Это, вероятно, объясняется

уменьшением решеточной теплоемкости у полимера, относительно мономера, в связи с образованием цепей. Однако этот эффект для ПАН значительно сильнее, чем для системы метилметакрилат — полиметилметакрилат [15] и стирол — полистирол [15, 16] (различие  $C_p$  твердых фаз примерно на 25%).

Таблица 1

Термодинамические функции акрилонитрила

T, °К	$C_p$ , кал моль·град	$S^o$ , кал моль·град	$H^o - H_0^o$ , кал моль	$-(G^o - G_0^o)$ , кал моль	T, °К	$C_p$ , кал моль·град	$S^o$ , кал моль·град	$H^o - H_0^o$ , кал моль	$-(G^o - G_0^o)$ , кал моль
Кристаллическая низкотемпературная фаза									
10	0,320	0,388	1,60	2,08	162,8	16,0	22,1	2060	1540
20	1,65	0,936	9,37	9,36	170	16,9	23,0	2170	1740
30	3,99	2,02	63,8	23,9	180	20,2	24,0	2340	1980
40	6,05	3,46	78,9	51,3	190,10	21,1	25,8	2690	2210
50	7,70	4,99	156	93,6					
60	9,00	6,59	240	151					
70	10,0	7,98	335	224	190,10	23,6	32,4	3940	2210
80	11,1	9,39	440	310	200	24,2	33,8	4190	2570
90	12,1	10,8	556	412	210	24,5	35,0	4430	2920
100	13,1	12,1	683	526	220	24,5	36,0	4680	3240
110	14,1	13,4	819	653	230	24,6	37,2	4920	3640
120	15,8	14,6	964	794	240	24,6	38,2	5170	4000
130	15,9	15,9	1120	946	250	24,7	39,0	5420	4330
138,5	16,4	16,9	1250	1090	260	24,7	40,2	5660	4790
140	16,5	17,1	1280	1110	270	24,8	41,2	5910	5210
150	17,0	18,2	1450	1290	280	24,9	42,0	6160	5600
160	17,4	19,4	1620	1480	290	24,9	43,0	6420	6050
162,8	17,5	19,7	1670	1540	298,16	25,0	43,7	6660	6370
				300		25,0	43,8	6710	6430

Таблица 2

Теплоемкость  $C_v$  акрилонитрила и ее слагаемые

T, °К	$C_v$ , реш, кал моль·град	$C_v$ , атом, кал моль·град	$C_v$ , кал моль·град	$\frac{C_p}{C_v}$
60	9,086	0,027	9,113	1,00
70	9,654	0,094	9,750	1,02
80	10,188	0,181	10,37	1,06
90	10,518	0,309	10,83	1,12
100	10,674	0,473	11,15	1,17
110	10,964	0,666	11,63	1,21
120	11,098	0,861	11,96	1,25
130	11,222	1,055	12,28	1,29
140	11,338	1,314	12,65	1,30
150	11,340	1,604	12,96	1,30
160	11,444	1,847	13,29	1,30

Для экстраполяции кривой  $C_p = f(T)$  для ПАН использовали двухпараметровое уравнение, предложенное Тарасовым [17] для цепных структур с учетом межцепочечного взаимодействия:

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

где  $D_1$  и  $D_3$  — символы функций Тарасова и Дебая соответственно;  $\theta_1 = 469$  и  $\theta_2 = 187,6$  — подобранные постоянные параметры. В интервале от 60 до 120° К уравнение (2) описывает экспериментальные значения теплоемкости ПАН с точностью 0,2%.

Графическим интегрированием по кривым  $C_p = f(T)$  и  $C_p = f(\lg T)$  рассчитаны функции:  $S^0$ ,  $H^0 - H_0^0$ ,  $G^0 - G_0^0$  для ПАН (табл. 3). При расчете энтропии ПАН полагали  $S_0^0 = 0$ , что часто допускается в литературе [18, 19] как удовлетворительное приближение.

Применив известную [20] величину изменения энталпии при полимеризации АН ( $\Delta H_{\text{пол}}^0 = -18,0 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}$  для  $347,55^\circ\text{K}$ ) и данные

Таблица 3

Термодинамические функции полиакрилонитрила

$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{кал}/\text{моль}\cdot\text{град}$	$S^0, \text{кал}/\text{моль}\cdot\text{град}$	$H^0 - H_0^0, \text{кал}/\text{моль}$	$-(G^0 - G_0^0), \text{кал}/\text{моль}$	$T, ^\circ\text{K}$	$C_p, \text{кал}/\text{моль}\cdot\text{град}$	$S^0, \text{кал}/\text{моль}\cdot\text{град}$	$H^0 - H_0^0, \text{кал}/\text{моль}$	$-(G^0 - G_0^0), \text{кал}/\text{моль}$
10	0,280	0,322	1,40	1,82	162,8	10,1	9,95	890	730
20	0,460	0,579	5,10	6,48	170	10,3	10,4	963	803
30	1,18	0,910	13,3	14,0	180	10,8	11,0	1070	910
40	2,28	1,41	30,6	25,7	190,10	11,2	11,6	1170	1020
50	3,29	2,03	58,4	43,0	190	11,2	11,6	1180	1020
60	4,40	2,73	96,9	67,0	200	11,7	12,9	1290	1140
70	5,15	3,47	144	98,0	210	12,2	12,8	1410	1270
80	5,89	4,20	199	136	220	12,7	13,3	1540	1400
90	6,65	4,94	262	182	230	13,2	13,9	1570	1530
100	7,32	5,68	323	235	240	13,6	14,5	1800	1680
110	7,95	6,41	409	295	250	14,1	15,0	1940	1820
120	8,48	7,12	491	363	260	14,5	15,6	2080	1980
130	8,98	7,89	578	438	270	14,9	16,2	2230	2130
138,5	9,22	8,40	655	506	280	15,4	16,7	2380	2300
140	9,28	8,49	669	520	290	15,9	17,3	2540	2470
150	9,61	9,15	764	608	298,16	16,3	17,7	2670	2610
160	9,95	9,78	862	703	300	16,4	17,8	2700	2640

авторов для энтропии АН и ПАН, мы рассчитали изменения энталпии и свободной энергии при полимеризации в области  $0$ – $300^\circ\text{K}$  (табл. 4).

Исходя из представлений о полимеризационно-деполимеризационном равновесии [21], рассчитаны константа равновесия и равновесная концентрация АН при стандартных условиях:  $K = 2,83 \cdot 10^7$  и  $[M] = 3,5$ .

Таблица 4

Изменения термодинамических функций при полимеризации акрилонитрила \*

$T, ^\circ\text{K}$	$-\Delta H_{\text{пол}}^0, \text{ккал}/\text{моль}$	$-\Delta S_{\text{пол}}^0, \text{кал}/\text{моль}\cdot\text{град}$	$-\Delta G_{\text{пол}}^0, \text{ккал}/\text{моль}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\Delta H_{\text{пол}}^0, \text{ккал}/\text{моль}$	$-\Delta S_{\text{пол}}^0, \text{кал}/\text{моль}\cdot\text{град}$	$-\Delta G_{\text{пол}}^0, \text{ккал}/\text{моль}$
0	13,7	0	13,7	175	14,9	12,9	12,7
25	13,7	0,734	13,7	190,10	15,2	14,2	12,6
50	13,8	2,96	13,7	190,10	16,5	20,8	12,5
75	13,9	4,86	13,6	200	16,6	20,9	12,4
100	14,1	6,41	13,5	225	16,9	23,0	11,8
125	14,2	7,80	13,3	250	17,2	24,0	11,2
150	14,4	9,10	13,0	275	17,4	25,2	10,5
162,8	14,5	9,71	12,9	298,16	17,7	26,0	9,98
162,8	14,9	12,0	12,9	300	17,7	26,0	9,99

\* От 0 до  $162,8^\circ\text{K}$  – при полимеризации низкотемпературной фазы; от  $162,8$  до  $190,10^\circ\text{K}$  – при полимеризации высокотемпературной фазы; от  $190,10$  до  $300^\circ\text{K}$  – при полимеризации жидкости.

$\cdot 10^{-8}$  моля. Верхняя предельная температура полимеризации много выше температуры термической деструкции ПАН. Все проведенные расчеты базируются на термохимической калории: 1 кал – 4,184 джоуля.

## Выводы

1. Измерена теплоемкость акрилонитрила АН и полиакрилонитрила в области 58—300° К.
2. Подтвержден фазовый переход в кристаллическом состоянии АН; уточнены значения температуры и теплоты перехода.
3. Подтверждена возможность образования метастабильной смеси двух кристаллических фаз АН при его быстром охлаждении.
4. Рассчитаны функции  $S^0$ ,  $H^0 - H_0^0$ ,  $G^0 - G_0^0$  для АН и ПАН.
5. Вычислены изменения термодинамических функций при полимеризации АН, константа полимеризационно-деполимеризационного равновесия и равновесная концентрация АН для 298° К.
6. Для АН рассчитаны решеточное и атомное слагаемые теплоемкости  $C_v$ .

Научно-исследовательский институт  
химии  
при Горьковском государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
3 II 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. А. Бударина, Высокомолек. соед., **A9**, 488, 1967.
2. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. М. Паписов, В. П. Зубов, Докл. АН ССР, **141**, 389, 1961.
3. R. Bansasson, A. Dworkin, R. Magx, J. Polymer Sci., **28**, 881, 1963.
4. М. М. Попов, В. П. Колесов, Ж. общ. химии, **26**, 2385, 1956.
5. H. S. Davis, O. F. Wiedenman, Industr. and Engng Chem., **37**, 482, 1945.
6. У. Сиренсон, Т. Кемпбелл, Препартивные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 209.
7. M. Magat, Pure Appl. Chem., **5**, 487, 1962.
8. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд-во МГУ, 1954, стр. 546.
9. F. Halverson, R. F. Stamm, I. J. Whalen, J. Chem. Phys., **16**, 808, 1948.
10. Д. П. Стэлл, Таблицы давления пара индивидуальных веществ, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 11.
11. А. И. Китайгородский, Кристаллография, **7**, 195, 1962.
12. В. Н. Кострюков, Д. О. Гумбатов, Ж. физ. химии, **39**, 2046, 1965.
13. Д. О. Гумбатов, В. Н. Кострюков, Ю. Х. Шаулов, Изв. АН АзербССР, серия физ.-хим. н., **1**, 53, 1965.
14. W. T. Ziegler, D. H. Andrews, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 2482, 1942.
15. И. В. Сочава, О. Н. Трапезникова, Вестник ЛГУ, 1958, № 16, 65.
16. K. S. Pitzer, L. Guttmann, J. Chem. Soc., 1946, 2209.
17. В. В. Тарасов, Ж. физ. химии, **24**, 111, 1950.
18. Е. И. Пауков, В. П. Колесов, С. М. Скуратов, Докл. АН ССР, **126**, 325, 1959.
19. R. W. Warfield, M. C. Petree, J. Polymer Sci., **11**, 1701, 1963.
20. R. M. Gorski, Makromolek. Chem., **55**, 35, 1962.
21. F. S. Dainton, K. I. Ivin, Quart. Revs. London. Chem. Soc., **12**, 61, 1958.

## HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF ACRYLONITRILE AND POLYACRYLONITRILE

*B. V. Lebedev, I. B. Rabinovich, L. Ya. Martynenko*

### Summary

Heat capacities of acrylonitrile (AN) and polyacrylonitrile (PAN) have been measured in the region 57—300° K. It has been confirmed phase transition in crystalline AN its temperature and heat have been accurately determined. The possibility of formation methastable mixture of two AN crystalline phases of its rapid cooling has been confirmed. The functions  $S^0$ ,  $(H^0 - H_0^0)$ ,  $(G^0 - G_0^0)$  for AN and PAN, the ones of polymerization and the lattice and atomic components of AN beat capacity have been calculated.