

УДК 678.01:53:678.55

ТЕРМОДИНАМИКА РАВНОВЕСНОЙ СИСТЕМЫ
ФОРМАЛЬДЕГИД — ТРИОКСАН — ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИД*А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Э. Ф. Олейник,
Н. С. Ениколопян*

Формальдегид и триоксан (циклический тример формальдегида) легко образуют линейный полиформальдегид, причем полимеризация протекает обратимо [1, 2]. В литературе приводится значительное количество данных о термодинамике полимеризации этих мономеров, однако анализ, проведенный в работах [3, 4], показывает, что эти данные, полученные

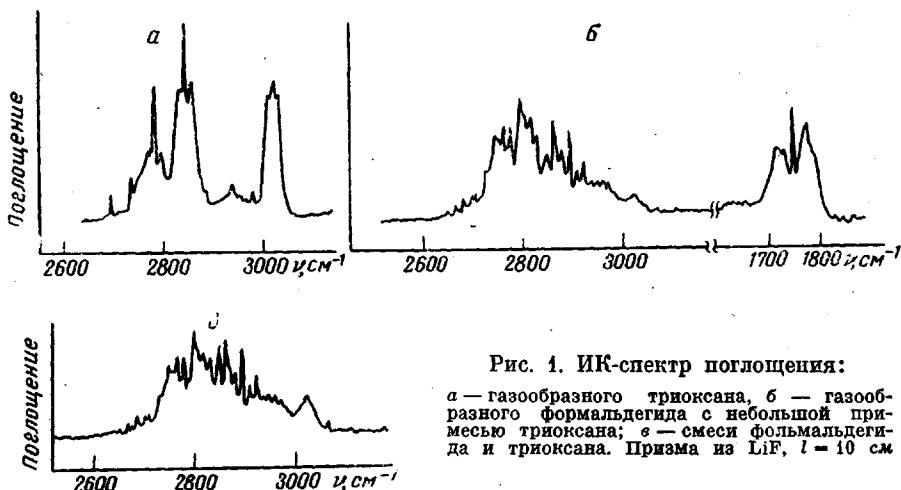


Рис. 1. ИК-спектр поглощения:
а — газообразного триоксана, б — газообразного формальдегида с небольшой примесью триоксана; в — смеси формальдегида и триоксана. Призма из LiF, $l = 10 \text{ см}$

различными способами (термохимически, методами статистической термодинамики, измерением теплоемкостей и давления паров мономера над полимером) часто противоречат друг другу.

В данной работе произведено измерение равновесных концентраций газообразных мономеров над твердым полимером при различных температурах, причем впервые учитывалось присутствие в газовой фазе одновременно мономерного формальдегида и триоксана*.

Экспериментальная часть

В работе использовали два различных образца полиформальдегида (ПФА): низкомолекулярный технический параформальдегид с содержанием CH_2O 94 вес.% и высокомолекулярный продукт, полученный анионной полимеризацией очищенного мономерного формальдегида в инертной жидкой среде (толуол) в присутствии триэтиламина. Молекулярный вес полимера (M_n) около 100 000, концевые группы — гидроксильные.

* Тетраоксан и циклические олигомеры большего молекулярного веса имеют значительно меньшие равновесные концентрации над твердым полимером.

Равновесное давление паров над твердыми полимерами измеряли при температуре от 25 до 72°, которую фиксировали четырехспайной термопарой медь — константан (прибор ПП), помещенной в газовой фазе. В случае использования параформальдегида скорость установления равновесия была достаточной без применения специального катализатора. В случае использования высокомолекулярного ПФА для повышения скорости разложения к нему добавляли ~1% SnCl_4 . Навеску полимера подбирали так, чтобы при любой температуре разложение не проходило до конца.

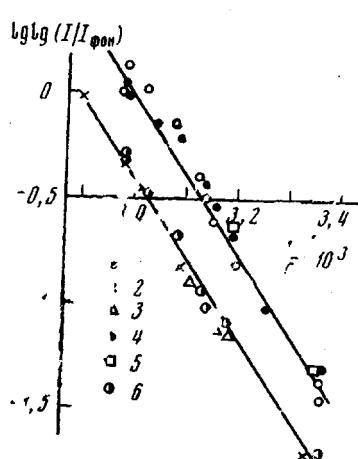


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности полос поглощения формальдегида:

1 — 1742 cm^{-1} ; 2, 3 — 2704, 2712 cm^{-1} ; 4, 5 — 2899 cm^{-1} ; 6 — 2945, 2955, 2965, 2977 cm^{-1} ; 1, 2, 4, 6 — парагормальдегид; 3, 5 — ПФА со SnCl_4

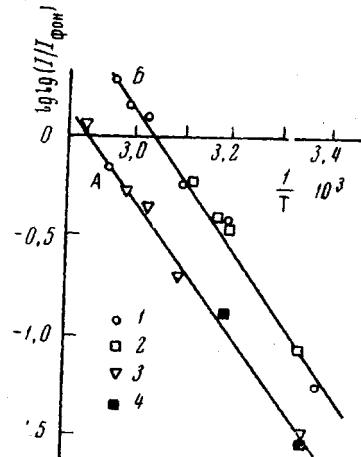


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности полос поглощения триоксана:

1, 2 — 2851 cm^{-1} ; 3, 4 — 3029 cm^{-1} ; 1, 3 — парагормальдегид; 2, 4 — ПФА со SnCl_4

Для измерения концентраций формальдегида и триоксана в газовой фазе снимали ИК-спектры газовой смеси над полимером в области 2600—3200 cm^{-1} и 1600—1900 cm^{-1} . Навеску полимера (около 1 г) помещали на дно газовой кюветы ($l = 10 \text{ см}$), которую термостатировали при заданной температуре.

Равновесие формальдегид — полимер более подвижно, чем равновесие триоксан — полимер. При нагревании парагормальдегида для установления первого равновесия требовалось около 30 мин. (при 60°), второе устанавливалось за 3—5 час.

В присутствии катализатора равновесие устанавливается практически сразу после достижения заданной температуры.

На рис. 1 приведены ИК-спектры газообразного триоксана (над твердым триоксаном при комнатной температуре); газообразного формальдегида (над твердым парагормальдегидом при ~35°)* и смеси формальдегида и триоксана. Спектры получены на приборе UR-20 с призмой из LiF; окна кюветы защищали от полимеризации на них формальдегида тонкой пленкой тефлона. Такую же пленку помещали в пучок сравнения. На рис. 1, в отчетливо видны полосы, которые позволяют раздельно определять содержание триоксана (2851 и 3029 cm^{-1}) и формальдегида (2704, 2712, 2899, 2945, 2955, 2965, 2977 cm^{-1}) в смеси. В области 1600—1900 cm^{-1} отсутствует поглощение в спектре триоксана, что позволяет использовать также полосу 1742 cm^{-1} для определения концентрации формальдегида.

Из наклона прямых $\lg \lg(I/I_{\text{фон}})$ от T^{-1} (рис. 2 и 3) были вычислены и усреднены для различных полос поглощения значения теплот полимеризации газообразного формальдегида и триоксана в кристаллический полимер: $\Delta H_{\text{Ф(газ)} \rightarrow \text{n(кр)}} =$

* В газовой фазе имеются следы триоксана.

$\approx -16,7 \pm 0,5$ ккал/моль CH_2O . $\Delta H_{\text{тр(газ)} \rightarrow \text{п(кр)}} = -15,2 \pm 0,5$ ккал/моль триоксана. Величины энタルпий полимеризации для низкомолекулярного и высокомолекулярных исходных полимеров оказались одинаковыми.

Для определения парциального давления триоксана над полимером снимали спектр газообразного триоксана над кристаллическим триоксаном при 25°. Оптическая плотность полос 2851 и 3029 cm^{-1} , вычисленная из этих спектров, соответствует давлению паров триоксана 12,7 мм [5]. На рис. 3 соответствующие точки обозначены как А и Б. Температура, при которой такое давление паров триоксана устанавливается над полимером, равна 65°.

Парциальное давление формальдегида над полимером измеряли ртутным U-образным манометром как разность между суммарным равновесным давлением при данной температуре и парциальным давлением триоксана. Измерения проводили с ПФА при двух температурах: 66,5 и 72°. Кинетическая кривая состоит из двух участков: до точки А происходит быстрое установление равновесного давления формальдегида и затем медленное накопление равновесной концентрации триоксана. Это подтверждается данными ИК-спектров. Суммарное давление паров мономеров при 66,5° равно 41,4 и при 72° 62,7 мм. Давление триоксана, вычисленное из значения давления при 65° с учетом измеренной спектрально температурной зависимости, равно соответственно 13,7 и 19 мм. Следовательно, давление формальдегида равно 27,7 при 66,5° и 43,7 мм при 72°.

Энтропии полимеризации газообразного триоксана и формальдегида в кристаллический полимер вычисляли по формуле:

$$RT \ln p_{(\text{атм})} = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

и они равны $\Delta S_{\text{тр(газ)} \rightarrow \text{п(кр)}} = -37,0 + 2$ э.е.

$$\Delta S_{\text{Ф(газ)} \rightarrow \text{п(кр)}} = -42,6 \pm 2$$
 э.е.

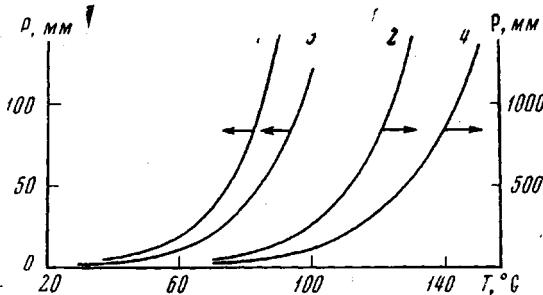


Рис. 5. Зависимость равновесного давления формальдегида и триоксана над кристаллическим полимером от температуры:
1, 2 — формальдегид, 3, 4 — триоксан

Измеренные величины ΔH и ΔS следует отнести к 48°, так как измерения проводили в интервале температур 25—72°. Однако поправка при приведении этих величин к стандартным условиям значительно меньше ошибки опыта. Так, для формальдегида поправка к ΔH равна

$$\int_{25}^{48} \Delta C_p dT = 0,05 \text{ ккал/моль}, \text{ а к } \Delta S \text{ равна } \int_{298}^{221} \frac{\Delta C_p}{T} dT = 0,15 \text{ э.е. Зависимость равновес-}$$

ного давления формальдегида и триоксана над кристаллическим ПФА для различных температур рассчитана по уравнению (1) и представлена на рис. 5.

Обсуждение результатов

Сравним полученные результаты с опубликованными в литературе данными.

Термохимические данные. Теплота сгорания газообразного формальдегида (134,1 ккал/моль CH_2O [6]) была измерена в 1925 г. и, очевидно, нуждается в подтверждении. Опубликованы две различные величины теплот сгорания ПФА. Пакс и Мошер [7] получили величину 121,44 ккал/моль CH_2O при сжигании образца «дельрина». Этот технический продукт представляет собой модифицированный ПФА, содержащий около 2% различных добавок. По-видимому, более точным следует считать результат, полученный Делепине [8] (120,3 ккал/моль CH_2O) при сжигании образца очень высокомолекулярного ПФА, синтезированного полимеризацией жидкого формальдегида (Ен-полиоксиметилен по номенклатуре Штаудингера).

Для теплот сгорания кристаллического триоксана имеются также две различные величины: по данным Палфрея [9] она равна 118,9 ккал/моль CH_2O , по данным Делепине [8] 120,9 ккал/моль CH_2O .

Расчет теплоты полимеризации по теплотам сгорания дает следующие

результаты: для полимеризации газообразного формальдегида в твердый ПФА, по данным Делепине, 13,8 ккал/моль; по данным Пакса и Мопера, — 12,7 ккал/моль. Для полимеризации кристаллического триоксана рассчитанные величины представлены в табл. 1.

Определение энтропии. Величина энтропии газообразного формальдегида была рассчитана статистическим методом в работе [10] и равна 52,26 э.е. Энтропия газообразного триоксана (в стандартных условиях) определялась Мелье с сотр. двумя различными способами: рассчитывалась методами статистической термодинамики по спектральным данным [11] и измерялась калориметрически [12], причем получены совпадающие результаты (69,0 и 68,1 э.е. соответственно).

Таблица 1
Теплоты полимеризации кристаллического триоксана

| Теплота сгорания, ккал/моль CH_2O | Теплота сгорания полимера, ккал/моль CH_2O | Теплота полимеризации, ккал/моль триоксана |
|---|--|--|
| 120,9 [8] | 120,3 [8] | 1,8 |
| 120,9 [8] | 121,44 [7] | -1,6 |
| 118,9 [9] | 120,3 [8] | -4,2 |
| 118,9 [9] | 121,44 [7] | -7,6 |

Из данных табл. 1 видно, что теплота полимеризации газообразного триоксана равна 1,8 ккал/моль. Для определения теплоты полимеризации газообразного триоксана из теплоты сгорания триоксана и теплоты сгорания полимера можно пользоваться уравнением (1). Тогда

Расчеты по данным о равновесном давлении формальдегида и триоксана над твердым полимером (кинетический метод). Опубликованные в литературе данные и наши по измерению равновесного давления формальдегида над различными модификациями ПФА приведены в табл. 2.

Таблица 2
Термодинамические параметры равновесия формальдегид — ПФА

| Полимер | ΔH° , ккал/моль | ΔS° , ккал/моль·град | T пр., °С | Ссылка |
|----------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|-----------|--------|
| Параформальдегид | -13,3 | -32,5 | 136 | [14] |
| Ен-полиоксиметилен | -12,24 | -30,66 | 126 | [15] |
| α -Полиоксиметилен | -16,3 | -41,8 | 117 | [16] |
| Орторомбический полиформальдегид | -17,2 | -43,8 | 120 | [17] |
| Параформальдегид | -16,7 | -42,6 | 119 | |
| Полиформальдегид | | | | |

Термодинамические константы полимеризации формальдегида практически не должны зависеть от молекулярного веса полимера и его кристалличности (теплота плавления 1,76 ккал/моль, степень кристалличности 70—100%). Первые два ряда цифр в табл. 2, полученные Дейntonом с сотрудниками, кажутся нам менее надежными. Они были получены в первых работах по применению кинетического метода для определения термодинамических констант полимеризации. Авторы не учитывали давление паров триоксана*. В измерениях, проведенных другими авторами, получено достаточно хорошее совпадение ΔS° с величиной, рассчитанной по теплоемкости полимера и энтропии мономера. Эту величину, по-видимому,

* Следует заметить, что давление паров триоксана, который мог накапливаться с различной скоростью, как это показано в данной работе и работе Керна [18], не учитывали и другие авторы.

Таблица 3

Термодинамические свойства формальдегида, триоксана и ПФА

| Свойство | Единица измерения | Формальдегид | Триоксан | ПФА |
|---|---|--------------|------------|-----------|
| Теплота полимеризации газообразного мономера в твердый полимер | $\frac{\text{ккал}}{\text{моль мономера}}$ | 16,7 | 15,2 | — |
| Энтропия полимеризации газообразного мономера в твердый полимер | $\frac{\text{кал}}{\text{моль мономера} \cdot \text{град}}$ | -42,6 | -37,0 | — |
| Теплота сублимации | $\frac{\text{ккал}}{\text{моль мономера}}$ | — | ~13,2 [11] | — |
| Энтропия кристаллического мономера | $\frac{\text{кал}}{\text{моль мономера} \cdot \text{град}}$ | — | 31,8 [12] | — |
| Теплота испарения | $\frac{\text{ккал}}{\text{моль мономера}}$ | -5,6 [19] | -9,8 [4] | — |
| Энтропия испарения | $\frac{\text{кал}}{\text{моль мономера} \cdot \text{град}}$ | 21,9 * | 25,3 * | — |
| Теплота плавления | $\frac{\text{ккал}}{\text{моль мономера}}$ | — | -3,4 ** | ~1,8 [20] |
| Энтропия плавления | $\frac{\text{кал}}{\text{моль мономера} \cdot \text{град}}$ | — | 10,1 * | 3,9 * |
| Температура кипения растворения | $^{\circ}\text{C}$ | -19 | 113 63 | 180 [21] |

* Рассчитаны по формуле $\Delta S = \Delta H/T$.

** Рассчитана как разность между теплотой сублимации и испарения.

можно принять за основу. Отсюда следует, что калориметрическое определение ΔH° по теплотам сгорания дает заниженную величину.

Для триоксана мы сравним термодинамические константы полимеризации, полученные из данных о равновесии, с результатами термохимических и калориметрических измерений. Величины энтропии полимеризации газообразного триоксана, полученные различными методами, хорошо совпали: -37,3 э.е. (калориметрия) и -37,0 э.е. (равновесие). Это позволяет предполагать, что величина ΔH° , полученная из данных о равновесии, близка к действительной.

Для того чтобы оценить достоверность величин теплот полимеризации кристаллического триоксана, полученных термохимическим методом (см. табл. 1), нужно из величины ΔH° полимеризации газообразного триоксана вычесть теплоту сублимации триоксана. Последняя равна 13,23 ккал/моль триоксана [11]. $\Delta H_{\text{тр(кр)} \rightarrow \text{п(кр)}} = -2,0 \text{ ккал/моль}$ триоксана. Эта величина хорошо совпадает с данными Делепине о теплотах сгорания триоксана и полимера. В пользу экзотермического характера полимеризации кристаллического триоксана свидетельствуют калориметрические измерения теплоты реакции, проведенные А. К. Бонецкой и С. М. Скуратовым с сотр. Полученная ими величина ΔH порядка 2 ккал/моль триоксана.

Расчеты термодинамики систем формальдегид — полимер и триоксан — полимер. Имеющиеся данные позволяют провести расчет термодинамических констант полимеризации формальдегида и триоксана в ПФА для различных фазовых состояний мономеров и полимера. Величины, использованные нами в расчетах, сведены в табл. 3.

Результаты расчета приведены в табл. 4.

Значение ΔH° полимеризации жидкого триоксана в жидкий полимер показывает, что цикл триоксана практически не напряжен.

Таблица 4

Термодинамические константы полимеризации

| Мономер | Фазовое состояние | | ΔH°_{298} , ккал/моль | ΔS°_{298} , кал/моль·град | ΔG°_{298} , ккал/моль | $T_{\text{пр.}}$, °С |
|--------------|-------------------|----------|---|---|---|-----------------------|
| | мономер | полимер | | | | |
| Формальдегид | Газ | Кристалл | -16,7 | -42,6 | -4,0 | 119 |
| | Жидкость | Кристалл | -11,1 | -20,7 | -4,9 | 263* |
| | Газ | Жидкость | -14,9 | -38,7 | -3,4 | 112** |
| | Газ | Кристалл | -15,2 | -37,0 | -4,2 | 137 |
| | Жидкость | Жидкость | -9,9 | -25,3 | -1,45 | 118** |
| | Жидкость | Кристалл | -0,1 | 0 | -0,1 | |
| Триоксан | Кристалл | Кристалл | -5,4 | -11,7 | -1,9 | 187* |
| | Кристалл | Кристалл | -2,0 | -1,6 | -1,5 | ~1000* |

* Величины получены по формуле $T_{\text{пр.}} = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}}$, полимеризация возможна во всей области существования фаз, для которых сделан расчет.

** Полимеризация невозможна в области существования фаз, для которых сделан расчет.

Константа равновесия формальдегид — триоксан в газовой фазе. Как показано в экспериментальной части, равновесная система включает равновесие формальдегид — полимер и триоксан — полимер. Следовательно, газообразные триоксан и формальдегид при этом находятся в равновесии друг с другом. Зная термодинамические константы полимеризации обоих мономеров, можно рассчитать энталпию, энтропию и константу равновесия перехода формальдегид — триоксан.

$$\Delta H_{\text{Ф(газ)} \rightarrow \text{тр(газ)}} = \Delta H_{\text{Ф(газ)} \rightarrow \text{п(кр)}} - \frac{1}{3} \Delta H_{\text{тр(газ)} \rightarrow \text{п(кр)}}$$

$$\Delta S_{\text{Ф(газ)} \rightarrow \text{тр(газ)}} = \Delta S_{\text{Ф(газ)} \rightarrow \text{п(кр)}} - \frac{1}{3} \Delta S_{\text{тр(газ)} \rightarrow \text{п(кр)}}$$

$$K_p = \exp(-\Delta G / RT) = [\text{Триоксан}]^{1/3} : [\text{CH}_2\text{O}]$$

Подставляя соответствующие величины, получаем:

$$\Delta H_{\text{Ф(газ)} \rightarrow \text{тр(газ)}} = -11,6 \text{ ккал/моль CH}_2\text{O}$$

$$\Delta S_{\text{Ф(газ)} \rightarrow \text{тр(газ)}} = -30,3 \text{ кал/моль CH}_2\text{O} \cdot \text{град}$$

$$K_p = 10^{-6,58} \exp(11600 / PT) \text{ атм}^{-2/3}$$

Выводы

1. Измерена зависимость равновесного давления газообразных формальдегида и триоксана (спектроскопическим методом) над твердым полиформальдегидом от температуры.

2. Вычислены величины ΔH° , ΔS° , ΔG° и $T_{\text{пр.}}$ полимеризации формальдегида и триоксана в различных фазовых состояниях.

3. Рассчитана константа равновесия реакции формальдегид — триоксан и ее температурная зависимость.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
3 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. F. C. Dainton, K. J. Ivin, Quart. Revs., 12, 1, 1958.
2. Ал. Ал. Берлин, К. А. Богданова, И. П. Кравчук, Г. В. Ракова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 184, 1128, 1969.
3. T. P. Melia, Polymer, 7, 640, 1966.
4. Н. С. Ениколопян, С. А. Вольфсон, Химия и технология полиформальдегида, изд-во «Химия», 1968.
5. F. Auebach, H. Barschall, Studien über Formaldehyde. Die Festen Polymeren des Formaldehyde, 1907, 38, Berlin, Julius Springer.
6. H. Wartenberg, B. Lerner-Steinberg, Angew. Chem., 38, 591, 1925.

7. G. S. Parks, H. P. Mosher, J. Polymer Sci., A1, 1979, 1963.
 8. M. Delepine, M. Badoché, Compt. rend., 214, 777, 1942.
 9. G. F. Palfrey, Formaldehyde by J. F. Walker, 1964, p. 194.
 10. L. O. Dworjany, Austr. J. Chem., 13, 175, 1960.
 11. T. P. Melia, D. Bailey, A. Tyson, J. Appl. Chem., 17, 15, 1967.
 12. G. A. Clegg, T. P. Melia, A. Tyson, Polymer, 9, 75, 1968.
 13. F. S. Dainton, D. H. Evans, F. S. Hoare, T. P. Melia, Polymer, 3, 263, 1962.
 14. F. S. Dainton, K. I. Ivin, Trans. Faraday Soc., 46, 331, 1950.
 15. F. S. Dainton, K. I. Ivin, Trans. Faraday Soc., 55, 61, 1959.
 16. G. Iwasa, T. Imoto, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 84, 29, 1963.
 17. I. Tompson, Formaldehyde by J. F. Walker, 1964, p. 180.
 18. W. Kern, H. Cherdron, L. Holt, Makromolek. Chem., 52, 48, 1962.
 19. W. Spence, N. Wild, J. Chem. Soc., 1935, 506.
 20. M. Inoue, J. Polymer Sci., A1, 2697, 1963.
 21. M. Inoue, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2225, 1964.
-

**THERMODYNAMICS OF EQUILLIBRIUM SYSTEM
FORMALDEHYDE-TROXANE-POLYFORMALDEHYDE**

*Al. Al. Berlin, S. A. Vol'fson, E. F. Oleinik,
N. S. Entkolopyan*

S u m m a r y

Equilibrium pressure of gaseous formaldehyde and trioxane over solid polyformaldehyde (of low and high molecular weight) has been determined by means of spectroscopic method. Basing on the results, thermodynamical parameters of formaldehyde and trioxane polymerization in different phases and equilibrium constants of the reaction formaldehyde-trioxane have been determined. The literature thermodynamic data for the system formaldehyde-trioxane-polymer have been analysed.
