

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ  
ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА*Ал. Ал. Берлин, Е. А. Богданова, Г. В. Ракова,  
Н. С. Ениколопян*

Проведено сравнение термодинамических параметров равновесной системы триоксан (ТО) – тетраоксан (ТТО) – формальдегид (ФА) – полиоксиметилен (ПОМ) в гомогенных (растворенный полимер) и гетерогенных условиях (кристаллический полимер). Показано, что смещение равновесия в сторону образования полимера при его выпадении в твердую фазу происходит в основном за счет химического потенциала кристаллизации ПОМ. Исследовано влияние природы растворителя (нитробензол (НБ), хлористый метилен (ХМ), *n*-декан (ДК)) на полимеризационно-деполимеризационное равновесие в гетерогенных условиях. Найдены значения химических потенциалов ТО (относительно кристаллического полимера) и коэффициентов активности в ряде растворителей. На основании экспериментальных данных по полимеризации мономеров и фазовым переходам мономеров и полимера рассчитаны термодинамические константы полимеризации ТО, ТТО и ФА в разных фазовых состояниях.

Ранее нами было показано, что реакция образования полиоксиметиlena (ПОМ) обратима как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях, и были изучены две системы равновесий: равновесие мономерных форм (ТО, ТТО и ФА) с растворенным полимером [1, 2]



и твердым полимером [3]



Настоящее исследование подводит итог изучению двух приведенных выше равновесных систем. В работе проводится сравнение термодинамических характеристик переходов мономеров в растворенный и кристаллический полимер, рассматривается влияние природы растворителя на термодинамические параметры равновесия и приводятся термодинамические константы полимеризации ТО, ТТО и ФА в различных фазовых состояниях.

Условиями равновесия реакций  $M_p \rightleftharpoons \text{POM}_{kp}$  и  $M_p \rightleftharpoons \text{POM}_p$  ( $M$  – мономер) является равенство химических потенциалов  $\mu$  мономера в равновесной концентрации и соответственно химических потенциалов кристаллического и растворенного полимеров.

$\mu$  полимера при малых его концентрациях не зависит от концентрации, тогда как  $\mu$  мономера равен  $\mu_m = \mu_0 + RT \ln a$  ( $a$  – активность мономера), и условия равновесия мономера с  $\text{POM}_{kp}$  и  $\text{POM}_p$  можно записать так:  $\mu_{\text{POM}_{kp}} = \mu_0 + RT \ln a_{kp}$ ,

Отсюда отношение предельных ( $a_{\text{пр}}$ ) к растворенному и твердому полимеру активностей мономера определяется химическим потенциалом растворения полимера, т. е.

$$\frac{a_{\text{пр}}^{\text{ж}}}{a_{\text{пр}}^{\text{тв}}} = e^{-\frac{\mu_{\text{ПОМ}} - \mu_{\text{ПОМ}_{\text{кр}}}}{RT}}$$

Оценка  $\Delta\mu$  растворения полимера в НБ в расчете на звено ФА на основании равновесных активностей ТО и ТТО дает близкие величины: 0,45 и 0,41 ккал/моль звеньев ФА соответственно (активности  $[\text{ТТО}]_{\text{пр}}^{**}$  и  $[\text{ТТО}]_{\text{пр}}^{**}$  приняты равными их концентрациям, так как последние малы,

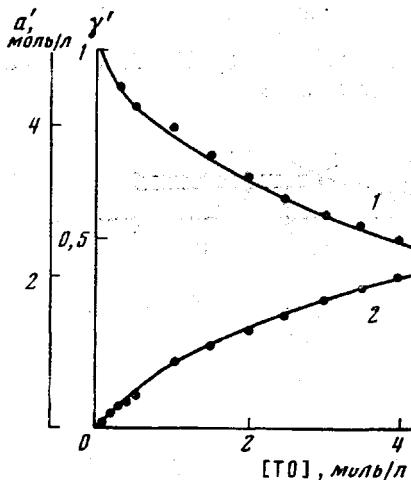


Рис. 1

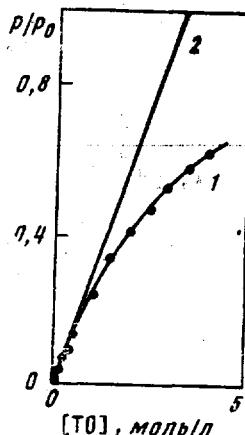


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $y'$  (1) и  $a'$  (2) ТО от его концентрации в НБ

Рис. 2. Зависимость относительной упругости пара ТО от его концентрации в НБ (1) и зависимость для  $\gamma=1$  (2)

а активности  $[\text{TO}]_{\text{пр}}^{**}$  и  $[\text{TO}]_{\text{пр}}^{**}$  определены по рис. 1). Таким образом, величину  $\Delta\mu$  растворения ПОМ в НБ при  $25^\circ$  можно считать равной +0,43 ккал/моль звеньев ФА. Сопоставление этого значения с  $\Delta\mu$  плавления ПОМ при  $25^\circ$  показывает, что химический потенциал растворения полимера определяется химическим потенциалом его плавления, а  $\Delta\mu$  растворения жидкого полимера близок к нулю ( $\Delta\mu$  плавления ПОМ при  $25^\circ$  получен из  $\Delta H$  и  $\Delta S$  плавления ПОМ при температуре плавления [4, 5] с учетом теплоемкости  $\Delta C_p$  жидкого и кристаллического ПОМ\* и равен +0,42 ккал/моль звеньев ФА).

**Влияние природы растворителя на полимеризационно-деполимеризационное равновесие.** Имеющиеся данные позволяют проследить влияние природы растворителя на полимеризационно-деполимеризационное равновесие в гетерогенной системе. Как видно из табл. 1, значения предельных концентраций мономеров в различных растворителях различны и возвращаются в ряду  $\text{ДК} < \text{НБ} < \text{ХМ}^{**}$ .

Действие природы растворителя на полимеризационно-деполимеризационное равновесие в гетерогенной системе сводится к влиянию растворителя на химический потенциал мономера в растворе. Действительно, условием равновесия реакции  $M_p \rightleftharpoons \text{ПОМ}_{\text{кр}}$  является равенство химических потенциалов кристаллического полимера и мономера в растворе концентрации

\* Данные А. Г. Грузнова и Т. Ф. Орешенковой.

\*\* ДК, НБ, ХМ – *n*-декан, нитробензол и хлористый метилен соответственно.

$[M]_{\text{пр}^{\text{TB}}}$ . Но  $\mu_{\text{ном},\text{кр}}$  — постоянная величина, а  $\mu_m$  зависит от природы растворителя и концентрации мономера и в зависимости от выбора стандартного состояния выражается в терминах объемной концентрации следующим образом: если стандартное состояние — жидкий мономер  $[M]_x$

$$\mu_m = \mu_0 + RT \ln \gamma \frac{[M]}{[M]_x}, \quad (1)$$

где  $\mu_0$  — химический потенциал жидкого мономера — величина, не зависящая от природы растворителя,  $\gamma$  — коэффициент активности, причем  $\gamma \rightarrow 1$  при  $[M] \rightarrow [M]_x$ ; если стандартное состояние — бесконечно разбавленный раствор мономера, то

$$\mu_m = \mu_0' + RT \ln \gamma' [M], \quad (2)$$

где  $\gamma'$  — коэффициент активности, причем  $\gamma' \rightarrow 1$  при  $[M] \rightarrow 0$ , а  $\mu_0'$  — химический потенциал мономера в гипотетическом состоянии в растворе с концентрацией, равной единице и  $\gamma'=1$ , или в реальном растворе с активностью, равной единице.

Раствор называют совершенно идеальным, если  $\gamma=\gamma'=1$  для любого состава смеси, и идеальным, если справедливо линейное соотношение между химическим потенциалом и логарифмом концентрации.

Действие природы растворителя на химический потенциал мономера в первом определении сводится только к влиянию на коэффициент активности, а во втором — еще и на величину  $\mu_0'$ .

Условие равновесия в реальной системе  $M_p \rightleftharpoons \text{ПОМ}_{\text{кр}}$  можно записать таким образом:

$$\mu_{\text{ном},\text{кр}} = \mu_0' + RT \ln \gamma' [M]_{\text{пр}^{\text{TB}}}$$

Поскольку  $[M]_{\text{пр}^{\text{TB}}}$  во всех растворителях малы (табл. 1),  $\gamma'=1$  и, следовательно,  $\mu_{\text{ном},\text{кр}} = \mu_0' + RT \ln [M]_{\text{пр}^{\text{TB}}}$ . Таким образом, зависимость  $[M]_{\text{пр}^{\text{TB}}}$  от растворителя обусловлена влиянием последнего на  $\mu_0'$ .

Нами определены  $\mu_0'$  TO и TTO в ХМ, НБ и ДК относительно  $\mu_{\text{ном},\text{кр}}$  ( $\mu_{\text{ном},\text{кр}}$  принят равным нулю) двумя способами: во-первых, на основании экспериментальных значений  $[M]_{\text{пр}^{\text{TB}}}$  в этих растворителях  $\mu_0' = -RT \ln [M]_{\text{пр}^{\text{TB}}}$  (табл. 2) и, во-вторых, через относительные коэффициенты распределения мономеров в этих растворителях  $\alpha$ . Поскольку НБ и ХМ взаиморастворимы, то экспериментально определяли  $\alpha$  по отношению

Таблица 1

Значения  $[\text{TO}]_{\text{пр}^{\text{TB}}}$  и  $[\text{TTO}]_{\text{пр}^{\text{TB}}}$  в ряде растворителей при  $20-25^\circ$

Растворитель	Равновесная концентрация, моль/л	
	$[\text{TO}]_{\text{пр}^{\text{TB}}}$	$[\text{TTO}]_{\text{пр}^{\text{TB}}}$
ХМ	0,14	0,0075
НБ	0,10	0,0065
ДК	0,003	$5 \cdot 10^{-4}$

Таблица 2

Значения  $\mu_0'$  TO и TTO в ряде растворителей при  $25^\circ$

Мономер	Способ оценки	$\mu_0'$ , ккал/моль			
		НБ	ХМ	ДК	$\text{H}_2\text{O}$
TO	$\mu_{0x}' = -RT \ln ([\text{TO}]_{\text{пр}^{\text{TB}}})_x$	1,36	1,16	3,42	—
	$\mu_{0y}' = \mu_{0y} - RT \ln \alpha_{xy}$	1,36	0,9	3,14	1,77
TTO	$\mu_{0x}' = -RT \ln ([\text{TTO}]_{\text{пр}^{\text{TB}}})_x$	2,98	2,9	—	—
	$\mu_{0y}' = \mu_{0y} - RT \ln \alpha_{xy}$	2,98	2,53	5,5	3,14

к воде, а затем рассчитывали для соответствующих пар растворителей. Оцененные таким образом коэффициенты распределения позволяют судить о влиянии растворителя на  $\mu'_0$ , так как

$$\alpha = c_x/c_y = e^{\frac{\mu'_0 - \mu'_0}{RT}}$$

На основании этих данных по уравнению  $\mu_{0x}' = \mu_{0y}' - RT \ln \alpha_{xy}$ , где индексы «*x*» и «*y*» обозначают тот или иной растворитель, были оценены  $\mu'_0$

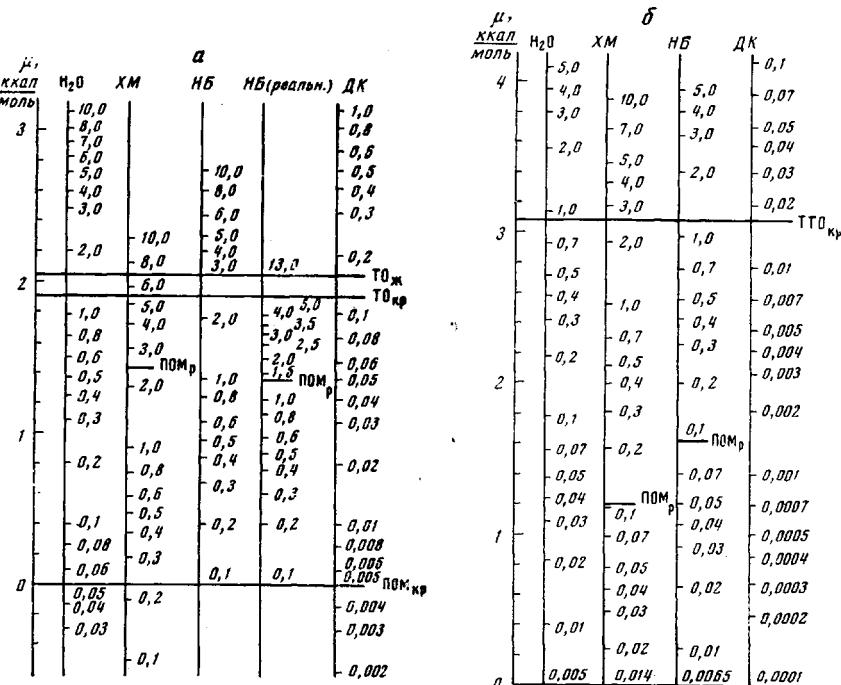


Рис. 3. Химические потенциалы ТО (а) и ТТО (б) в растворах НБ, ХМ, ДК и H<sub>2</sub>O по отношению к μ<sub>pom<sub>kp</sub></sub>

ТО и ТТО в ХМ и ДК относительно μ<sub>pom<sub>kp</sub></sub>, для чего в качестве исходных использованы значения μ'₀<sub>HB</sub>, равные для ТО — 1,36 ккал/моль и для ТТО — 2,98 ккал/моль, определенные по соответствующим равновесным концентрациям. Результаты приведены в табл. 2 и показывают, что величины μ₀', оцененные двумя способами, удовлетворительно согласуются.

Из экспериментальной зависимости относительной упругости пара ТО от его концентрации в НБ (рис. 2) (пары считаем идеальными) нами определены активности и коэффициенты активности растворов ТО:

$$\gamma' = \frac{p_c}{p_{c\text{ид}}}; \quad a' = \gamma'[\text{TO}] \quad (\text{рис. 1}), \quad \text{где } p_c \text{ и } p_{c\text{ид}} \text{ — упругости пара ТО над реальным и идеальным раствором концентрации } c.$$

На рис. 3 приведены значения химических потенциалов ТО в реальных растворах НБ разной концентрации. На том же рисунке представлены соответствующие значения для идеальных растворов ТО и ТТО в НБ, ДК и H<sub>2</sub>O. Величины химических потенциалов кристаллических мономеров и растворенного в НБ и ХМ полимера оценены соответственно по растворимости ТО и ТТО в НБ (с<sub>то</sub>~5 моль/л, с<sub>тто</sub>~1,1 моль/л) и равновесным концентрациям ТО и ТТО относительно растворенного в НБ и ХМ полимера [2]. Эти же данные позволяют определить величину химического по-

тенциала жидкого ТО относительно кристаллического полимера ( $\mu_0$  в уравнении (1)). Выражение для химического потенциала ТО в растворе и условия равновесия газообразного и растворенного мономера и твердого полимера имеют вид

$$\mu_{\text{[TO]}} = \mu'_0 + RT \ln \gamma'[\text{TO}] = \mu_{\text{газ}} + RT \ln p_{\text{[TO]}}$$

$$\mu_{\text{пом кр}} = \mu_{\text{[TO]}}^{\text{TB}} = \mu_{\text{газ}} + RT \ln p_{\text{[TO]}}^{\text{TB}} = 0,$$

где  $\mu_{\text{газ}}$  — химический потенциал газообразного ТО при  $p=1$  атм. Отсюда

$$\mu_0 = -RT \ln \frac{p_{\text{[TO]}}^{\text{TB}}}{p_0} = -RT \ln 0,031 = 2,06 \text{ ккал/моль}, \text{ где } p_0 \text{ — упругость}$$

пара над жидким мономером  $[\text{TO}]_{\infty}$ . Эта величина находится в хорошем согласии со значением, полученным в [5] из данных по исследованию газообразного ТО над ПОМ<sub>кр</sub> ( $1,9 \pm 0,5$  ккал/моль).

Используя значения  $\mu_0$ , можно найти для совершенно идеального растворителя  $\mu'_0 = -2,06 - RT \ln [\text{TO}]_{\infty} = 0,53$  ккал/моль.

Рис. 2 позволяет оценить область концентраций ТО в НБ, для которой  $\gamma'=1$  (т. е. область идеальности) — это  $0-0,2$  моль/л. Для растворов ТО в ХМ и  $\text{H}_2\text{O}$  эта область заведомо ниже  $1$  моль/л, в ДК — ниже  $0,1$  моль/л.

Величина  $\mu'_0$  отражает взаимодействие растворителя с ТО. Это взаимодействие может иметь различную природу (электростатическое, дисперсионное, обменное и пр.). Прежде всего представляло интерес попытаться найти корреляцию значений  $\mu'_0$  с полярностью растворителя. Как видно из рис. 4, наблюдается довольно четкая корреляция между химическим потенциалом мономера и полярностью среды: чем больше разница полярностей растворителя и мономера, тем выше  $\mu'_0$ , т. е. тем хуже растворитель. Минимумы на кривых соответствуют полярности мономера (совершенно идеальный растворитель). Этую связь  $\mu'_0$  с  $\epsilon$  следует, конечно, рассматривать только как корреляционную, ибо другие факторы (например, водородные связи в воде и пр.) при этом не рассматриваются.

На основании приведенных выше результатов можно сделать следующие выводы: 1) все изученные растворители являются плохими для ТО; 2) при малых концентрациях ТО ( $<0,2$  моль/л в НБ,  $\ll 1$  моль/л в ХМ и воде,  $\ll 0,1$  моль/л в ДК) растворы являются идеальными разбавленными растворами; 3) химические потенциалы ТО в разбавленных растворах существенно зависят от растворителя, что приводит к различиям в предельной концентрации ТО относительно твердого полимера в ДК (самый плохой растворитель) и в гипотетическом совершенно идеальном растворителе в  $\sim 80$  раз; 4) наблюдается корреляционная связь между полярными свойствами растворителя и химическим потенциалом мономеров в данном растворителе, а следовательно, и предельными концентрациями мономеров относительно твердого полимера; 5) при больших концентрациях ТО (порядка 1 моль/л в НБ, ХМ и воде и десятых долей в ДК) растворы существенно неидеальны, и в термодинамических расчетах следует пользоваться величиной активности, а не концентрации.

**Термодинамические константы полимеризации ТО, ТТО и ФА в разных фазовых состояниях.** Ранее нами были определены термодинамические константы полимеризации ТО, ТТО и ФА с образованием твердого и растворенного в НБ и ХМ полимера [1, 6], а также термодинамические констан-

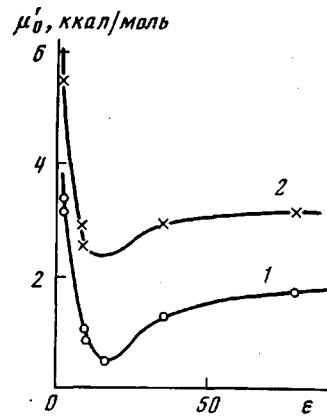


Рис. 4. Зависимость  $\mu'_0$  ТО (1) и ТТО (2) от диэлектрической постоянной среды

Таблица 3  
Термодинамические константы полимеризации ТО, ТТО и ФА  
в разных фазовых состояниях

№ п/п	Переход	Фазовое состояние *		$-\Delta H^0$ , ккал/моль	$\Delta S^0$ , э.ед.	$-\Delta G^0_{298}$ , ккал/моль
		мономер	полимер			
1	TO → ПОМ	НБ	НБ	2,0±0,05	7,4±0,2	-0,2±0,1
2 **		НБ	НБ	0,3±0,3	3,1±0,7	-1,0±0,4
3		ХМ	ХМ	—	—	-0,6
4		НБ	кр	5,1±0,1	12,7±0,2	1,3±0,3
5		ХМ	кр	4,7±0,1	12,0	1,1
6		ж	ж	2,2±0,15	2,2±0,2	—
7		газ	ж	12,0±0,15	27,5±0,3	—
8		газ	газ	4,4±0,7	16,1±1,0	—
9		кр	кр	1,5±0,15	0,7±2,1	1,3±0,6
10		газ	кр	15,0±0,2	37,0±2,0	4,0±0,6
11		ж	кр	5,2±0,2	11,7±2,0	1,7±0,6
12	ТТО → ПОМ	НБ	НБ	2,2±0,1	2,9±0,4	1,3±0,2
13 **		НБ	НБ	0,0±0,8	-2,1±1,8	0,9±1,1
14		ХМ	ХМ	—	—	1,3
15		НБ	кр	6,2±0,1	10,0±1,0	3,2±0,5
16		ХМ	кр	7,2±0,2	13,5	3,2
17		ж	ж	2,6±0,2	-1,7±0,4	—
18		газ	ж	16,2±0,3	26,8±0,7	—
19		газ	газ	6,0±1,0	11,6±1,4	—
20		кр	кр	0,9±0,15	-3,0±3,2	1,8±1,0
21		газ	кр	19,9±0,2	39,5±3,1	8,1±1,0
22		ж	кр	6,3±0,3	11,0±3,2	3,0±1,0
23	ФА → ПОМ	газ	кр	16,7±0,5	42,6±2,0	4,0±0,8
24		ж	кр	11,1±0,5	20,7±2,2	—
25		кр	кр	9,3±0,7	9,1±3,8	—
26		газ	газ	13,2±0,5	35,6±2,1	—
27 **		НБ	НБ	8,0±0,2	18,3±0,6	0,0±0,4
		НБ	кр	10,7±0,8	24,3±2,2	—

\* НБ, ХМ — раствор в НБ и ХМ соответственно, ж, кр и газ — жидкий, кристаллический и газообразный соответственно.

\*\* Термодинамические константы относятся к 165°.

ты фазовых переходов и растворения мономеров и полимера в НБ [6, 7]. На основании этих данных и некоторых литературных нами оценены  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta G^0$  полимеризации ТО, ТТО и ФА в разных фазовых состояниях (табл. 3). Методы определения и пути расчета термодинамических констант приведены ниже. Каждый раз выбирался такой путь расчета, который предполагает наименьшее количество допущений и, следовательно, приводит к наиболее вероятному и точному значению.

**Переход ТО—ПОМ.** 1.  $\text{TO}_{\text{НБ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{НБ}}$ . 25°.  $\Delta H^0$  измерена калориметрически на модельной реакции [7];  $\Delta S^0$  рассчитана из константы равновесия  $K_p=0,715 \text{ л/моль}$  при 25° [2].

2.  $\text{TO}_{\text{НБ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{НБ}}$ , 165°.  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  получены из зависимости  $K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$

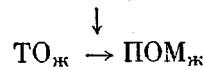
методом ЯМР [1].

3.  $\text{TO}_{\text{ХМ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{ХМ}}$ .  $\Delta G^0_{298}$  рассчитан по  $K_p=0,385 \text{ л/моль}$  при 25° [2].

4.  $\text{TO}_{\text{НБ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кр}}$ . Измерены:  $\Delta H^0$  — калориметрически,  $\Delta S^0$  — из  $K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$  методом газовой хроматографии [6, 8].

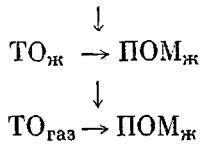
5.  $\text{TO}_{\text{ХМ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кр}}$ . Измерены аналогично переходу  $\text{TO}_{\text{НБ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кр}}$  [6, 8].

6.  $\text{TO}_{\text{ж}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{ж}}$ . Путь расчета:  $\text{TO}_{\text{НВ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{НВ}}, 25^\circ$ ;  $\Delta H$  рас-



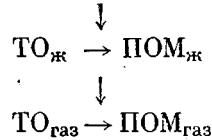
творения  $\text{TO}_{\text{ж}}$  оценена таким образом:  $\Delta H_{\text{раств. TO}_{\text{ж}}} = \Delta H_{\text{раств. TO}_{\text{кр}}} - \Delta H_{\text{пл. то}} = 0,0 \text{ ккал/моль}$  ( $\Delta H_{\text{пл. то}} = \Delta H_{\text{субл. то}} [7] - \Delta H_{\text{испар. то}} [9] = 3,7 \text{ ккал/моль}$ );  $\Delta H_{\text{раств. ПОМ}_{\text{ж}}}$  (индексы раствор., пл., испар., субл. — означают растворение, плавление, испарение, сублимацию) получена из калориметрических данных для  $\Delta H$  растворения олигомеров разной длины цепи в расчете на звено:  $\Delta H = 0,2 \text{ ккал/моль}$  звеньев  $\text{TO}$ .  $\Delta S^{\circ}$  растворения  $\text{TO}_{\text{ж}}$  равна  $R \ln [\text{TO}]_{\text{ж}} = +5,2 \text{ э. ед}$ .  $\Delta S^{\circ}$  растворения ПОМ<sub>ж</sub> принята равной нулю, так как  $K_p$  при  $25^\circ$  реакции  $\text{TO}_{\text{НВ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{НВ}}$  определена при концентрации растворенного полимера, близкой нулю.

7.  $\text{TO}_{\text{газ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{ж}}$ . Путь расчета:  $\text{TO}_{\text{НВ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{НВ}}, 25^\circ$ .



Использованы  $\Delta H$  и  $\Delta S$  испарения  $\text{TO}$ :  $\Delta H = 9,8 \text{ ккал/моль}$  [9],  $\Delta S = 25,3 \text{ э. ед}$  [5].

8.  $\text{TO}_{\text{газ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{газ}}$ . Путь расчета:  $\text{TO}_{\text{НВ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{НВ}}, 25^\circ$ .



Гипотетическая  $\Delta H$  испарения ПОМ<sub>ж</sub> оценена из  $\Delta H$  испарения олигомеров разной длины:  $\Delta H_{\text{испар. ПОМ}} = 2,55 \text{ ккал/моль}$  звеньев ФА [7]. Гипотетическая  $\Delta S$  испарения ПОМ<sub>ж</sub> определена из данных по упругостям паров олигомеров разной длины при  $25^\circ$  [10] и  $\Delta H$  их испарения:  $\Delta S_{\text{испар. ПОМ}_{\text{ж}}} = 3,8 \text{ ккал/моль}$  звеньев ФА [7].

9.  $\text{TO}_{\text{кр}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кр}}$   $\Delta H$  получена из калориметрических данных для  $\Delta H$  реакций  $\text{TO}_{\text{НВ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кр}}$  и  $\text{TO}_{\text{ж}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кр}}$  и  $\Delta H$  растворения  $\text{TO}_{\text{кр}}$  в НВ и ХМ [6].  $\Delta S^{\circ}$  оценена на основании экспериментальной  $\Delta S^{\circ}$  реакции  $\text{TO}_{\text{газ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кр}}$  [5] и  $\Delta S$  сублимации  $\text{TO}_{\text{кр}}$ :

$$\Delta S_{\text{субл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \Delta S_{\text{испар}} [5] = 36,3 \text{ э. ед.}$$

10.  $\text{TO}_{\text{газ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кр}}$ .  $\Delta H$  оценена из  $\Delta H$  реакции  $\text{TO}_{\text{кр}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кр}}$  и  $\Delta H_{\text{субл. то}} = 13,5 \text{ ккал/моль}$  [7] и хорошо согласуется с полученной ранее нами в работе [5] ( $\Delta H = 15,2 \text{ ккал/моль}$ );  $\Delta S^{\circ}$  получена экспериментально [5].

11.  $\text{TO}_{\text{ж}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кр}}$ . Рассчитаны из  $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$  перехода  $\text{TO}_{\text{газ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кр}}$  и  $\Delta H$  и  $\Delta S$  испарения  $\text{TO}$  [9, 5].

Переход ТТО—ПОМ. 12.  $\text{TTO}_{\text{НВ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{НВ}}, 25^\circ$ .  $\Delta H$  измерена калориметрически на модельной реакции [7];  $\Delta S^{\circ}$  рассчитана из  $K_p = 10,0 \text{ л/моль}$  при  $25^\circ$  [2].

13.  $\text{TTO}_{\text{НВ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{НВ}}, 165^\circ$ .  $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$  оценены из температурной зависимости  $K_p$  (метод ЯМР) [1].

14.  $\text{TTO}_{\text{ХМ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{ХМ}}$ .  $\Delta G_{298}^0$  рассчитан по  $K_p = 9,1 \text{ л/моль}$  при  $25^\circ$  [2].

15.  $\text{TTO}_{\text{НВ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кр}}$ .  $\Delta H$  измерена калориметрически [6];  $\Delta S^{\circ}$  — из температурной зависимости константы равновесия (метод газовой хроматографии) [3].

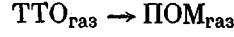
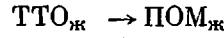
16.  $\text{TTO}_{\text{ж}} \rightarrow \text{П.к.}$ .  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  измерены аналогично переходу  $\text{TTO}_{\text{НВ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кп}}$  [6, 8].

17.  $\text{TTO}_{\text{ж}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{ж}}$ . Из  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  перехода  $\text{TTO}_{\text{НВ}} \rightarrow \text{П.к.}$  при  $25^\circ$  с учетом  $\Delta H$  растворения  $\text{TTO}_{\text{ж}}$  ( $\Delta H_{\text{раств.} \text{TTO}_{\text{ж}}} = \Delta H_{\text{раств.} \text{TTO}_{\text{кп}}} [6] - \Delta H_{\text{пл.} \text{TTO}} [11] = -0,1 \text{ ккал/моль}$ ),  $\Delta H$  растворения ПОМ<sub>ж</sub> в НБ [7] и  $\Delta S_{\text{ид}}^\circ$  растворения  $\text{TTO}_{\text{ж}}$  ( $\Delta S_{\text{ид}}^\circ = R \ln [\text{TTO}]_{\text{ж}} = 4,6 \text{ э.ед.}$ ).

$\Delta S$  растворения ПОМ<sub>ж</sub> принята равной нулю, так как  $K_p$  определена при  $[\text{ПОМ}]_{\text{НВ}} \rightarrow 0$  [2].

18.  $\text{TTO}_{\text{газ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{ж}}$ . Из  $\Delta H$  и  $\Delta S$  реакции  $\text{TTO}_{\text{ж}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{ж}}$  и  $\Delta H$  и  $\Delta S$  испарения ТТО:  $\Delta H_{\text{испар.}} = \Delta H_{\text{субл.}} [7] - \Delta H_{\text{пл.}} [11] = 13,6 \text{ ккал/моль}$ ;  $\Delta S_{\text{испар.}} = \Delta S_{\text{субл.}} [12] - \Delta H_{\text{пл.}} / T_{\text{пл.}} [11] = 28,5 \text{ э.ед.}$ .

19.  $\text{TTO}_{\text{газ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{газ}}$ . Путь расчета:



Использованы  $\Delta H$  и  $\Delta S$  испарения ПОМ (см. пункт 8).

20.  $\text{TTO}_{\text{кп}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кп}}$ .  $\Delta H$  определена из калориметрических данных для  $\Delta H$  реакции  $\text{TTO}_{\text{НВ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кп}}$  [6] и  $\Delta H$  растворения  $\text{TTO}_{\text{кп}}$  в НБ [6].

Полученная величина удовлетворительно согласуется с имеющейся в литературе:  $\Delta H = -0,8 \text{ ккал/моль}$  [12] (прямое калориметрическое измерение).  $\Delta S$  оценена на основании  $\Delta S^\circ$  реакции  $\text{TTO}_{\text{газ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кп}}$  и  $\Delta S$  сублимации ТТО [11].

21.  $\text{TTO}_{\text{газ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кп}}$ .  $\Delta H$  получена на основании  $\Delta H$  реакции  $\text{TTO}_{\text{кп}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кп}}$  и  $\Delta H$  сублимации ТТО [7];  $\Delta S^\circ$  оценена из перехода  $\text{TTO}_{\text{газ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{газ}}$  и гипотетической  $\Delta S$  сублимации ПОМ ( $\Delta S_{\text{субл.} \text{ПОМ}} = \Delta S^\circ_{\text{то.газ} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кп}}} - \Delta S^\circ_{\text{то.газ} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{газ}}} = 27,9 \text{ кал/моль звеньев ТТО·град}$ ).

22.  $\text{TTO}_{\text{ж}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кп}}$ . Рассчитаны из  $\Delta H$  и  $\Delta S$  перехода  $\text{TTO}_{\text{кп}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кп}}$  и  $\Delta H$  и  $\Delta S$  плавления ТТО [11].

**Переход ФА — ПОМ.** 23.  $\text{ФА}_{\text{газ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кп}}$ .  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  определены экспериментально [5].

24.  $\text{ФА}_{\text{ж}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кп}}$ .  $\Delta H$  и  $\Delta S$  рассчитаны из реакции  $\text{ФА}_{\text{газ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кп}}$  с учетом  $\Delta H$  испарения ФА [13] и  $\Delta S$  испарения ФА [5].

25.  $\text{ФА}_{\text{кп}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кп}}$ .  $\Delta H$  и  $\Delta S$  получены из перехода  $\text{ФА}_{\text{ж}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кп}}$  и  $\Delta H$  [14] и  $\Delta S$  плавления ФА:  $\Delta S_{\text{пл.} \text{ФА}} = \Delta H_{\text{пл.}} / T_{\text{пл.}} = 11,6 \text{ э.ед.}$   $\Delta H_{\text{пл.}} = 1,8 \text{ ккал/моль}$ .

26.  $\text{ФА}_{\text{газ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{газ}}$ .  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  определены на основании реакции  $\text{ФА}_{\text{газ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кп}}$  [5] и гипотетических  $\Delta H$  и  $\Delta S$  сублимации ПОМ. Последние получены из данных по полимеризации ТО (см. пункт 21).

27.  $\text{ФА}_{\text{НВ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{НВ}}$ ,  $165^\circ$ .  $\Delta H$  и  $\Delta S$  оценены из температурной зависимости константы равновесия методом ЯМР [1].

28.  $\text{ФА}_{\text{НВ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кп}}$ . Термодинамические константы рассчитаны на основании переходов  $\text{TO}_{\text{НВ}} \rightarrow \text{ПОМ}_{\text{кп}}$  и  $\text{ФА}_{\text{НВ}} \rightarrow \text{TO}_{\text{НВ}}$  [1].

На основании термодинамических констант полимеризации ТО, ТТО и ФА, приведенных в табл. 3, построены диаграммы стандартных энталпий и энтропий мономеров и полимера в разных фазовых состояниях относительно ПОМ<sub>кп</sub> (рис. 5) при  $25^\circ$ . На рис. 5, б представлены абсолютные энтропии ТО, ТТО, ФА и ПОМ в расчете на моль звеньев ФА. При построении в качестве исходного значения была использована  $S_{\text{ПОМ}_{\text{кп}}} = -10,6 \text{ кал/моль звеньев ФА·град}$  [15]. Следует отметить, что рассчитанные таким образом абсолютные энтропии мономеров удовлетворительно согласуются с литературными данными. Так, для газообразных ФА, ТО и ТТО наши результаты: 53,2; 22,9 и 20,5 кал/моль звеньев ФА·град, а литературные: 52,3; 22,7 и 20,6 кал/моль звеньев ФА·град соответственно [16, 9, 11] (последние показаны на рисунке пунктиром).

Для циклических соединений известны некоторые закономерности изменения термодинамических функций раскрытия кольца с его размером. В частности,  $-\Delta S$  монотонно убывает с увеличением числа атомов в цикле, причем наличие гетероатомов слабо сказывается на  $\Delta S$ . На рис. 6 приведены энтропии раскрытия циклов разной природы в газовой фазе ( $\Delta S_{\text{газ-газ}}$ ), оцененные [17] как разность экспериментальных и рассчитанных по инкрементам абсолютных энтропий (кривая I). На том же рисун-

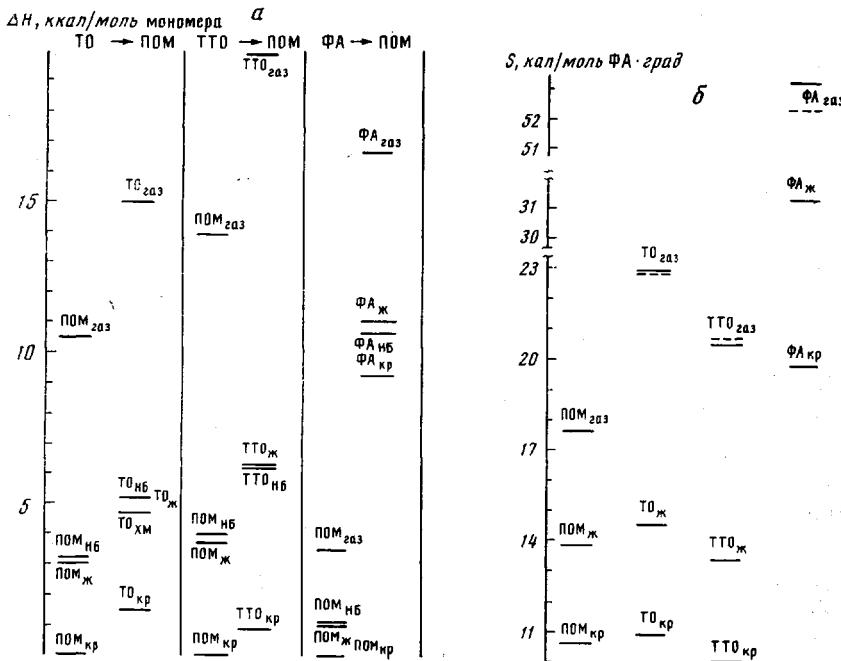


Рис. 5. Диаграммы относительных энталпий (а) и абсолютных энтропий (б) ТО, ТТО, ФА и ПОМ в разных фазовых состояниях; пунктир — литературные данные

ке (кривая II) представлены  $\Delta S_{\text{ж-ж}}$ , полученные калориметрическим измерением абсолютных энтропий жидкых мономера и полимера [18, 19]. Наши данные для ТО ( $\Delta S_{\text{газ-газ}} = -16,1$  э.ед.;  $\Delta S_{\text{ж-ж}} = -2,2$  э.ед.) и ТТО ( $\Delta S_{\text{газ-газ}} = -11,6$  э.ед.;  $\Delta S_{\text{ж-ж}} = +1,7$  э.ед.) также приведены на рис. 6 и, как видно, находятся в хорошем соответствии с литературными данными.

Энтропия полимеризации ФА в газовой фазе, по-видимому, должна быть близка  $\Delta S$  полимеризации этилена, поскольку молекулы слабо отличаются по массе и моменту инерции, а полиакетильные и полиэтиленовые цепи имеют близкие величины барьеров внутреннего вращения. Сравнение подтверждает это: для ФА  $\Delta S_{\text{газ-газ}} = -35,6$  э.ед.; для этилена  $\Delta S_{\text{газ-газ}} = -34,0$  э.ед. [18].

Значения энталпий гипотетической полимеризации ТО ( $\Delta H_{\text{газ-газ}} = -4,4$  ккал/моль) и ТТО ( $\Delta H_{\text{газ-газ}} = -6,0$  ккал/моль) можно сравнить с соответствующими для других шести-восьмичленных циклов. Оказывается, они не укладываются в закономерности, известные для циклоалканов:  $\Delta H_{\text{газ-газ}}$  циклогексана близка к нулю, а циклооктана  $\sim 10$  ккал/моль [20, 21]. Данные же для кислородсодержащих шести-восьмичленных циклов довольно противоречивы [17, 20–24], что не позволяет провести сравнения. По-видимому, увеличение количества атомов кислорода повышает избыточную по отношению к линейной молекуле энталпию цикла.

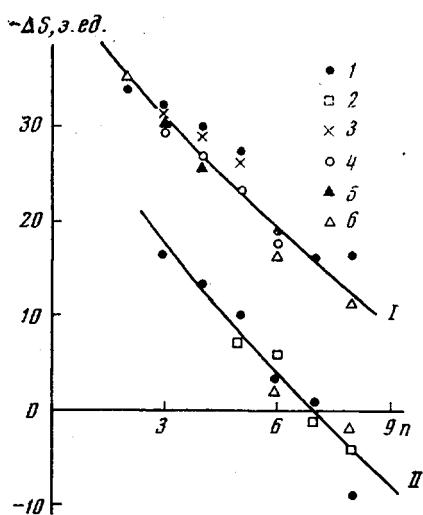


Рис. 6. Зависимость энтропии раскрытия циклов от числа атомов в кольце:

1 — циклоалканы, 2 — лактамы, 3 — азот-, 4 — серо-, 5 — кислородсодержащие циклы [17—19], 6 — ФА, ТО, ТТО (наши данные); I —  $\Delta S_{\text{рас-газ}}$ ; II —  $\Delta S_{\text{ж-ж}}$

пробы, которые анализировали на содержание ТО на хроматографе Перкин — Элмер. Содержание ТО в пробе оценивали в единицах давления (*тор*).

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
29 XI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Богданова, М. А. Маркевич, Ал. Ал. Берлин, Г. В. Ракова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 211, 874, 1973.
2. Ал. Ал. Берлин, К. А. Богданова, И. П. Кравчук, Г. В. Ракова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 184, 1128, 1969.
3. К. А. Богданова, Г. В. Ракова, Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А14, 1976, 1972.
4. H. W. Starkweather, R. H. Boyd, J. Chem. Phys., 64, 410, 1966.
5. Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон, Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А12, 443, 1970.
6. К. А. Богданова, А. К. Бонецкая, Ал. Ал. Берлин, Г. В. Ракова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 197, 618, 1971.
7. К. А. Богданова, Ал. Ал. Берлин, В. З. Компаниец, Г. В. Ракова, Е. А. Мирошниченко, Ю. А. Лебедев, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А17, 658, 1975.
8. К. А. Богданова, Диссертация, 1973.
9. T. P. Melia, D. Bailey, A. Tyson, J. Appl. Chem., 17, 15, 1967.
10. R. H. Bayd, J. Polymer Sci., 50, 133, 1961.
11. G. A. Glegg, T. P. Melia, Makromolek. Chem., 123, 184, 1969.
12. K. Nakatsuka, H. Suga, S. Seki, J. Polymer Sci., B7, 361, 1969.
13. W. Spence, N. Wild, J. Chem. Soc., 1935, 506.
14. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед., А14, 2115, 1972.
15. F. S. Dainton, D. M. Evans, F. S. Hoare, T. P. Melia, Polymer, 3, 263, 1962.
16. L. O. Dworyanyn, Austr. J. Chem., 13, 175, 1960.
17. С. Бенсон, Термохимическая кинетика, «Мир», 1971.
18. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Quart. Rev., 12, 61, 1958.
19. В. П. Колесов, И. Е. Пауков, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 36, 770, 1962.
20. J. D. Cox, Tetrahedron, 19, 1175, 1963.
21. K. Pihlaya, Acta chem. scand., 25, 451, 1971.
22. M. Mansson, J. Chem. Thermodynamics, 1, 141, 1969.
23. A. S. Pell, G. Pilcher, Trans. Faraday Soc., 61, 71, 1965.
24. S. W. Benson, Chem. Revs., 69, 279, 1969.

Очистку ТО и НБ и определение равновесных концентраций мономеров относительно твердого полимера в ХМ проводили по методикам, приведенным в [3].

Относительные коэффициенты распределения ТО и ТТО между водой и органическим растворителем (НБ, ХМ, ДК) определяли при низких концентрациях мономера (0,02—0,1 моль/л) в несмешивающихся фазах при 25° (взаимная растворимость растворителей друг в друге пренебрежимо мала). Концентрации мономеров в фазах измеряли газохроматографически.

Определение упругости пара ТО над его растворами в НБ проводили следующим образом. Раствор ТО в НБ ( $c=0,1$ —4,0 моль/л) дегазировали на вакуумной установке и длительное время перемешивали, после чего в колбу осторожно пускали воздух и через пробки из самозатягивающейся резины шприцем отбирали газовые