

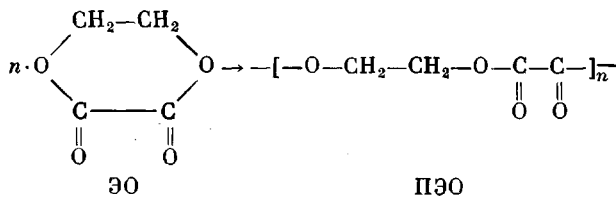
УДК 541.64:536.6

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНОКСАЛАТА,
ПОЛИЭТИЛЕНОКСАЛАТА И ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ЭТИЛЕНОКСАЛАТА В ОБЛАСТИ 8—450 К**

*Лебедев В. В., Кулагина Т. Г., Людвиг Е. В.,
Овчинникова Т. Н.*

Методами прецизионной адиабатической и изотермической калориметрии, а также дифференциальной сканирующей микрокалориметрии изучены термодинамические характеристики этиленоксалата и полиэтиленоксалата в области 8—450 К. По полученным данным вычислены функции $C_p^0(T)$, $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$, $G^0(T) - H^0(0)$ для области 0—360 К; ΔH_c^0 , ΔH_f^0 , ΔS_f^0 , ΔG_f^0 при $T=298,15$ К и $p=101,325$ кПа; рассчитаны термодинамические параметры полимеризации этиленоксалата в массе в области 0—415 К; оценена верхняя предельная температура процесса полимеризации.

Исследование термодинамических свойств этиленоксалата (ЭО), полиэтиленоксалата (ПЭО) и термодинамических параметров процесса



представляет интерес прежде всего для получения и переработки ЭО и ПЭО.

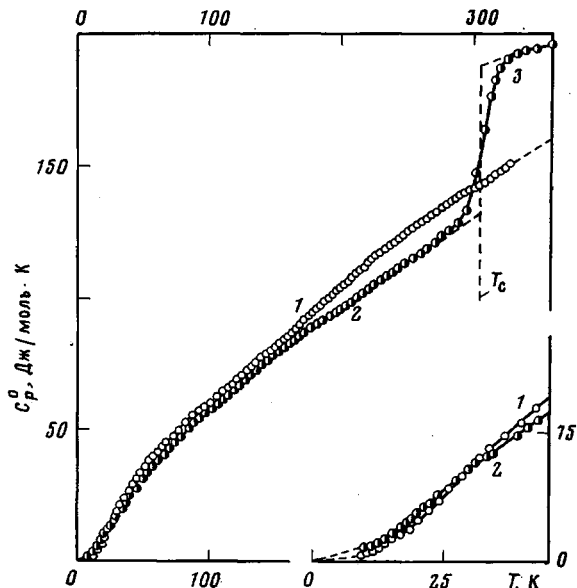
В настоящей работе впервые изучены температурные зависимости теплоемкости C_p^0 ЭО и ПЭО в области 8—360 К, выявлены физические переходы в области 0—450 К и измерены их температуры и энтальпии; определены изменения внутренней энергии ΔU_v мономера и полимера при сгорании в калориметрической бомбе при $T=298,15$ К и $p=3 \cdot 10^3$ кПа. По полученным данным рассчитаны термодинамические функции ЭО и ПЭО для области 0—360 К, энтальпии сгорания и термодинамические функции образования указанных соединений при стандартных T и p , а также термодинамические параметры процесса полимеризации ЭО в области 0—415 К при нормальном давлении.

Исследованные образцы. Мономер синтезировали по методике [1], очищали перекристаллизацией из этилацетата и высушивали в вакууме до постоянной массы. Полимер получали полимеризацией ЭО в массе в присутствии ZnCl_2 (10^{-3} моль/л) при температуре 443 К. Полученный ПЭО отмывали от остаточного мономера длительным кипячением в этилацетате, после чего полимер высушивали в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. Значение $\bar{M}_n=2 \cdot 10^5$ найдено по вязкости растворов полимера в диметилсульфоксиде при 383 К и рассчитаны по формуле, опубликованной в работе [2]. Для ЭО найдено, %: С 41,48, Н 3,79, О 54,73; для ПЭО: С 41,51, Н 3,62, О 54,87. Вычислено для мономера и повторяющегося звена полимера: С 41,37, Н 3,47, О 54,16. Для получения ПЭО в аморфном состоянии полученный образец полимера нагревали в вакуумированной стеклянной ампуле приблизительно до 450 К, а затем резко охлаждали, погружая ампулу с образцом в жидкий азот. По нашим калориметрическим данным, изученный образец ПЭО был аморфным.

Аппаратура и методика. Для измерения теплоемкости ЭО и ПЭО использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика работы аналогичны описанным в работе [3]. В результате проверки установлено, что применяемая нами аппаратура и методика позволяют получить C_p^0 вещества в твердом и жидком состояниях с точностью $\sim 0,2\%$.

Для изучения термического поведения мономера и полимера в области 330–450 К и получения ряда термодинамических характеристик указанных веществ применяли дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДСМ-2 (масса исследуемого вещества $5 \cdot 10^{-5}$ кг, скорость сканирования $\sim 0,1$ К/с, эталон – бензойная кислота марки К-2). Конструкция калориметра и методика работы описаны в работах [4, 5].

Изменение внутренней энергии ΔU_v при сгорании мономера и полимера измеряли в изотермическом калориметре с бомбой. Конструкция калориметра и методика работы описаны в работе [6]. Давление кислорода в бомбе $3 \cdot 10^3$ кПа. Калибровку установки проводили по эталонной бензойной кислоте ($\Delta U_v = -26443$ Дж/г), полученной из ВНИИМетрологии им. Д. И. Менделеева. Энергетический эквивалент калориметра $W = 75797 \pm 12$ Дж/Ом – средний результат 10 определений (указано удвоенное



Теплоемкость кристаллического этиленоксалата (1), стеклообразного (2) и высокоэластичного полиэтиленоксалата (3)

среднеквадратичное отклонение). После каждого сжигания проводили анализ продуктов сгорания на CO_2 и CO . Точность анализа на CO_2 – 0,02%; чувствительность анализа на CO – $6 \cdot 10^{-3}$ кг.

Теплоемкость, температуры и энтальпии физических переходов. Теплоемкость ЭО измеряли в области 8–330 К, ПЭО – в области 8–360 К. Масса исследованного образца мономера – $4,5922 \cdot 10^{-3}$ кг, полимера – $3,9766 \cdot 10^{-3}$ кг. Теплоемкости их всюду составляли $\sim 60\%$ от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. В 14 сериях измерений для ЭО получено 120 экспериментальных значений C_p° для ПЭО в 15 сериях – 91. Разброс точек C_p° около соответствующих усредняющих кривых $C_p^\circ = f(T)$ при $T < 50$ К в пределах 0,5%, при $T > 50$ К не превышал 0,2%. Экспериментальные значения C_p° и усредняющие кривые $C_p^\circ = f(T)$ представлены на рисунке. Видно, что C_p° ЭО и ПЭО плавно увеличиваются с ростом температуры. Сравнительно резкое возрастание теплоемкости ПЭО в интервале 280–320 К связано с расстеклованием полимера. В остальном $C_p^\circ = f(T)$ ЭО и ПЭО не имеют каких-либо особенностей. Температуру стеклования 306 ± 1 К определяли по графику температурной зависимости энтропии $S^\circ(T) = f(T)$ по методу [7]. Увеличение теплоемкости ПЭО при расстекловании $\Delta C_p^\circ = 55,5$ Дж/моль·К найдено графически (рисунок). Значение ΔC_p° использовали для оценки конфигурационной энтропии ПЭО $S_k^\circ = 14$ Дж/моль·К по формуле, предложенной в работе [8].

При нагревании в процессе изучения на ДСМ-2 этиленоксалат плавился при 415 ± 1 К; энтальпию плавления измерили в трех опытах. Средний результат $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = 13,4 \pm 0,5$ кДж/моль. При охлаждении расплава мономера он всякий раз переохлаждался на ≈ 50 К ниже температуры плавления, а затем самопроизвольно быстро кристаллизовался. При нагревании высокоэластический ПЭО частично кристаллизовался; кристаллизация начиналась при 360 К и заканчивалась при 410 К. Плавление кристаллов происходило в интервале 433–453 К; температура плавления принята равной 450 К. По данным трех определений энтальпия плавления частично-кристаллического образца ПЭО степени кристалличности α составляла $\Delta H_{\text{пл}}^\circ(\alpha) = 9,0 \pm 0,5$ кДж/моль. Оценка α по формуле $\alpha = 100 [\Delta H_{\text{пл}}^\circ(\alpha) / \Delta H_{\text{пл}}^\circ(\alpha = 100)]$ из работы [9] приводит к значению 40%. В формуле $\Delta H_{\text{пл}}^\circ(\alpha = 100) = 23$ кДж/моль энтальпия плавления ПЭО 100%-ной кристалличности. Она принята равной энтальпии плавления полигликолида 100%-ной кристалличности, полученной по калориметри-

Термодинамические функции кристаллического этиленоксалата

T, K	C_p° , Дж/моль·К	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/моль·К	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
5	0,158	0,00022	0,059	0,000077
10	1,283	0,00321	0,4289	0,001079
15	3,800	0,01566	1,401	0,005353
20	7,935	0,04423	3,015	0,01606
25	12,83	0,09604	5,305	0,0366
30	17,80	0,1726	8,085	0,06989
40	27,00	0,3973	14,48	0,1820
50	34,65	0,7080	21,38	0,3613
60	40,85	1,086	28,26	0,6096
70	51,35	2,009	41,47	1,308
100	60,20	3,128	53,91	2,263
150	81,70	6,671	82,36	5,682
200	104,7	11,33	109,0	10,47
250	125,9	17,13	134,8	16,57
298,15	141,9	23,59	158,4	23,64
300	142,5	23,85	159,3	23,93
310	145,6	25,29	164,0	25,54
330	152,6	28,28	173,3	28,92
360	162,7	33,01	187,0	34,31

Таблица 2

Термодинамические функции полиэтиленоксалата

T, K	C_p° , Дж/моль·К	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/моль·К	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
------	----------------------------	---	-----------------------------	--

Стеклообразное состояние

0	0	0	14	0
5	0,2366	0,0003293	14,12	0,07012
10	1,834	0,004725	14,61	0,1416
15	5,155	0,02079	15,91	0,2174
20	9,180	0,05658	17,90	0,3016
25	12,85	0,1118	20,40	0,3972
30	17,07	0,1863	23,06	0,5055
40	24,63	0,3958	29,04	0,7658
50	31,85	0,6804	35,36	1,088
60	37,95	1,029	41,71	1,474
80	48,35	1,897	54,11	2,432
100	57,93	2,964	65,97	3,633
150	78,90	6,380	93,39	7,628
200	96,53	10,77	118,6	12,95
250	114,2	16,05	142,0	19,45
298,15	129,1	21,90	163,5	26,85
300	129,7	22,14	164,3	27,15
306	132,0	22,80	167,1	28,40

Высокоэластическое состояние

306	187,5	22,80	167,1	28,40
310	188,5	23,47	169,3	29,01
330	192,5	27,28	181,2	32,52
350	196,0	31,16	192,6	36,25
360	197,0	33,13	198,2	38,22

ческим данным авторами работы [10]. ПЭО и полигликолид – ближайшие структурные аналоги. Энтальпии плавления гликолида и этиленоксалата, по нашим calorиметрическим данным [10], практически совпадают.

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций (табл. 1 и 2) $C_p^\circ = f(T)$ ЭО и ПЭО экстраполировали от 8 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^\circ = nD(\theta_D/T), \quad (1)$$

где D — символ функции Дебая, n и θ_D — специально подобранные параметры: для ЭО и ПЭО $n=3$, а $\theta_D=115,1$ К и 101,05 К соответственно. Уравнение (1) с указанными n и θ_D описывает соответствующие экспериментальные значения C_p° в интервале 8–15 К в пределах 1%. Принимали, что при $T < 8$ К оно воспроизводит C_p° мономера и полимера с той же точностью. Расчет $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$ выполнили численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $f(\ln T)$ соответственно на ЭВМ. При расчете энтропии аморфного полимера принимали S_k° равной его нулевой энтропии $S_c^\circ(0)$ при 0 К. Справедливость этого допущения обоснована в

Таблица 3

Энтальпия сгорания и термодинамические параметры образования этиленоксалата и полиэтиленоксалата при 298,15 и $p=101,325$ кПа

Вещество	Физическое состояние	$-\Delta H_c^\circ$	$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta G_f^\circ$	$-\Delta S_f^\circ$, Дж/моль·К
		кДж/моль			
ЭО ПЭО	Кристаллическое	1448,5±1,2	697,0±1,2	537,4±1,5	535,7±1,0
	Стеклообразное	1441,0±1,4	707,1±1,4	548,9±1,9	530,6±1,0

Таблица 4

Термодинамические параметры полимеризации этиленоксалата в массе при $p=101,325$ кПа

T , К	Физическое состояние мономера и полимера *	$-\Delta H_p^\circ$, кДж/моль	ΔS_p° , Дж/моль·К	$-\Delta G_p^\circ$, кДж/моль
0	к, с	8,4	14	8,4
100	к, с	8,6	12	9,8
200	к, с	9,0	9	11
298,15	к, с	10,1	5	12
360	к, в.э	8,3	11	12
415	к, в.э	6,0	17	13
415	ж, ж	20,0	-15	13

* к — кристаллический, с — стеклообразный, в.э — высокоэластический, ж — жидкий.

[11, 12]. Энергию Гиббса вычислили по уравнению Гиббса — Гельмгольца. Энтальпия сгорания и термодинамические параметры образования. ЭО и ПЭО сжигали в полиэтиленовых ампулах. Энергию сгорания применявшегося ПЭ измерили в предварительных опытах. По данным 10 определений она составила $46\,476 \pm 7$ Дж/г (указано удвоенное среднеквадратичное отклонение). Для ЭО получили шесть экспериментальных значений изменений внутренней энергии ΔU_b при сгорании в условиях калориметрической бомбы (298,15 К, $p=3 \cdot 10^{-3}$ кПа); для ПЭО в тех же условиях получили пять значений ΔU_b . Массы образцов мономера в опытах составляли 0,6220–0,8292 г, полимера — 0,4495–0,6717 г; количество энергии, выделившейся в опытах при сжигании ЭО, 24 747–28 935 Дж, ПЭО — 24 116–27 033 Дж. Поправки на сгорание полиэтилена и хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания веществ, составляли соответственно 16 160–20 566 и 20,1–40,2 Дж; поправка на образование раствора азотной кислоты 17,1–33,0 Дж. Анализ газообразных продуктов сгорания на CO_2 показал, что отношение количества углекислоты в продуктах сгорания к количеству ее, вычисленному по уравнению реакции сгорания ЭО и ПЭО, составляет для мономера 100,1–100,15%, а для полимера 99,50–99,61%. Окись углерода не обнаружена ни в одном из опытов. Таким образом, получили для ЭО $\Delta \bar{U}_b = -12\,517 \pm \pm 10,0$ Дж/г, для ПЭО $\Delta \bar{U}_b = -12\,431 \pm 5,8$ Дж/г. По полученным данным вычислили стандартные значения ΔU_b° мономера и полимера 298,15 и $p=$

=101,325 кПа, которые в свою очередь использовали для расчета соответствующих стандартных энтальпий сгорания ΔH_c° (табл. 3). При расчете энтальпий образования ЭО и ПЭО ΔH_f° использовали стандартные энтальпии образования жидкой воды и газообразной двуокиси углерода, взятые в работе [13]. Энтропию образования ΔS_f° рассчитали по нашим данным об энтропиях ЭО и ПЭО (табл. 1 и 2) и энтропиях газообразных водорода, кислорода и углерода в форме графита. Эти данные заимствовали из работы [14]. Энергию образования мономера и полимера (энергию Гиббса) вычислили по значениям ΔH_f° и ΔS_f° .

Термодинамические параметры полимеризации. В табл. 4 приведены энтальпия ΔH_p° энтропия ΔS_p° и энергия Гиббса ΔG_p° полимеризации ЭО в массе при стандартном давлении. Энтальпия полимеризации при стандартных T и p вычислена по энтальпиям образования полимера и мономера (табл. 3), для ряда других температур — по формуле Кирхгоффа. Энтропия полимеризации рассчитана по значениям энтропий полимера и мономера (табл. 1 и 2). Энергия Гиббса полимеризации вычислена по значениям ΔH_p° и ΔS_p° по уравнению Гиббса — Гельмгольца. Для оценки термодинамических параметров полимеризации ЭО при 415 К (табл. 4) $C_p^\circ = f(T)$ кристаллического мономера и высокоэластического полимера линейно экстраполировали до температуры плавления ЭО; использовали также $\Delta H_{пл}^\circ$ и $\Delta S_{пл}^\circ = 32,3$ Дж/моль · К мономера.

Из данных табл. 4 следует, что полимеризация ЭО термодинамически разрешена во всей исследованной области температуры $\Delta G_p^\circ < 0$. Оценка верхней предельной температуры полимеризации ЭО в массе при $p = 101,325$ кПа по значениям ΔH_p° и ΔS_p° при $T = 415$ К (мономер и полимер жидкие) приводит к значению $T_c > 1000$ К, что, конечно, много выше температуры начала термической деструкции полимера и, по-видимому, мономера.

Шестичленный цикл ЭО напряжен и энергия напряжения $E_n \approx 20$ кДж/моль, что следует из приблизительного равенства абсолютной величины энтальпии полимеризации жидкого циклического мономера с раскрытием кольца и образованием линейного полимера в том же физическом состоянии [12, 15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Деме Дз. М., Алкснис А. Ф. А. с. 374299 (СССР). — Оpubл. в Б. И., 1973, № 15.
2. Полиэферы щавелевой кислоты/Под ред. Алксниса А. Ф. Рига: Зинатне, 1975, 87 с.
3. Лебедев Б. В., Дитягов В. Я. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
4. Новые научные приборы ДСМ-2. — Вестник АН СССР, 1974, № 7, с. 141.
5. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978, с. 261.
6. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966, ч. 2, с. 13.
7. Alford S., Dole M. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 18, p. 4774.
8. Adam G., Gibbs J. U. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 1, p. 139.
9. Dole M. Fortschr. Hochpol. Forsch., 1960, v. 2, № 2, p. 221.
10. Лебедев Б. В., Евсупов А. А., Кипарисова Е. Г., Людвиг Е. Б., Санина Т. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 3, с. 669.
11. Vestul A. B., Chang S. S. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, № 12, p. 3731.
12. Лебедев Б. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1979.
13. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник/Под ред. Глушко В. П. М.: Наука, 1972, т. 2.
14. Термические константы веществ. Справочник/Под ред. Глушко В. П. М.: ВИНТИ, 1965 — 1972, вып. 1, ч. 1.
15. Dainton F. S., Ivin K. J. Quart. Revs. London. Chem. Soc., 1958, v. 12, № 1, p. 61.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском университете им. Н. И. Лобачевского
Научно-исследовательский физико-
химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
6.III.1981

**CALORIMETRIC STUDY OF ETHYLENE OXALATE,
POLYETHYLENE OXALATE AND PROCESS OF ETHYLENE
OXALATE POLYMERIZATION IN THE 8-450K RANGE**

***Lebedev B. V., Kulagina T. G., Lyudvig Ye. B.,
Ovchinnikova T. N.***

S u m m a r y

The thermodynamic characteristics of ethylene oxalate and polyethylene oxalate in the 8-450 K range have been studied by precessive adiabatic and isothermal calorimetry and differential scanning microcalorimetry methods. From data obtained the functions $C_p^0(T)$, $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$, $G^0(T) - H^0(0)$ for the 0-360 K range and ΔH_c^0 , ΔH_f^0 , ΔS_f^0 , ΔG_f^0 at $T=298,15$ K and $p=101,325$ kPa were calculated. The thermodynamic parameters of polymerization of ethylene oxalate in bulk in the 0-415 K range were calculated, and the upper limit temperature of polymerization was evaluated.
