

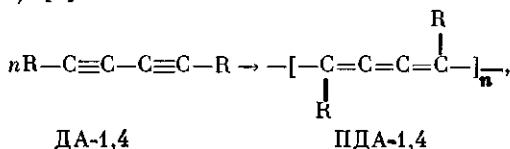
УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1,4-бис-(2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-4-ОКСИ- 1-ОКСИЛПИПЕРИДИЛ) БУТАДИИНА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕРА В ОБЛАСТИ 0—330 К

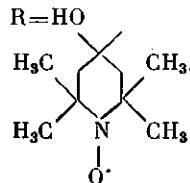
Лебедев Б. В., Кипарисова Е. Г., Лапшина Е. Н.,
Быкова Т. А., Коршак Ю. В., Медведева Т. В.

Методами адиабатической и изотермической калориметрии изучены термодинамические свойства 1,4-бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-окси-1-оксипи-перидил)бутадиона и его полимера: изобарная теплоемкость мономера и полимера в области 13,8–330 К, энタルпия сгорания их. Рассчитаны энталпия, энтропия и энергия Гиббса процесса полимеризации.

Диацетилен 1,4-бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-окси-1-оксипропиридин) бутадиин (ДА-1,4) полимеризуется при нагревании, образуя растворенный полимер (ПДА-1,4) [1].



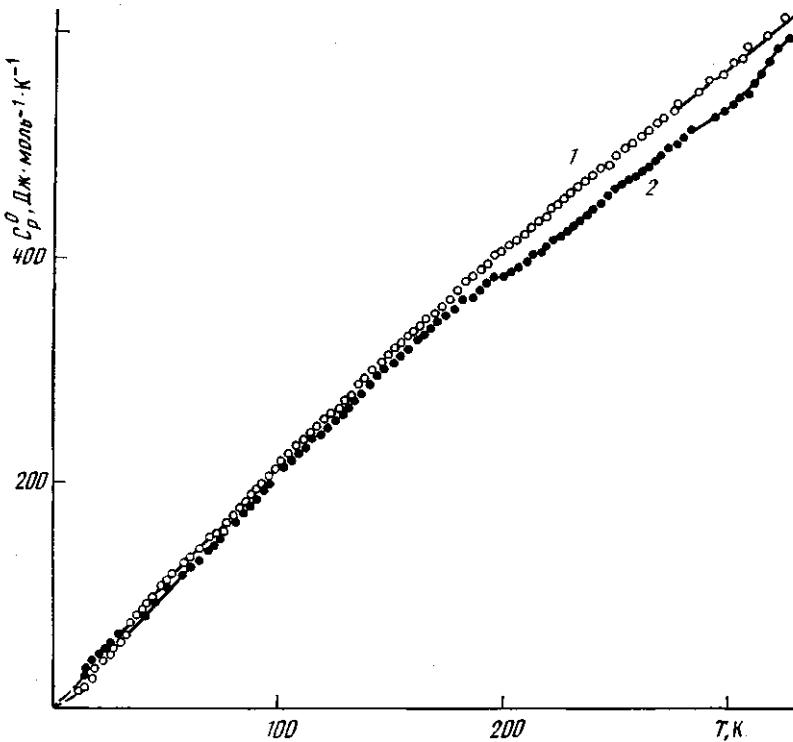
тде



Выполнено калориметрическое изучение термодинамических свойств ДА-1,4 и ПДА-1,4 и термодинамических параметров процесса полимеризации в массе для области 0–330 К при нормальном давлении.

Мономер и полимер синтезированы и очищены в МХТИ им. Д. И. Менделеева по методике работ [2, 3]. Найдено (вес. %): ДА-1,4: С 67,9; Н 8,6; ПДА-1,4: С 67,9; Н 9,0; вычислено для мономера и повторяющегося звена полимера: С 67,6; Н 8,8. $M_w = 2,8 \cdot 10^3$ (определен осмометрическим и эбулиоскопическим методами). В изученной области температуры мономер – полимер стеклообразный (данные рентгеноструктурного анализа, прибор «Энраф – Нониус САД-4») ПДА-1,4 имеет кумуленовую структуру, что установлено методом ИК-спектроскопии (прибор IF-S45 фирмы «Брукер»). Дифрактограмма полимерного образца показывает, что материал характеризуется отсутствием дальнего порядка и высокой упаковочной азотропией ($S_{h/2}' : S_{h/2}'' = 0,3$) [1]. Полимер гигроскопичен, при хранении в обычных условиях поглощает до 4% воды, что подтверждено анализом по методу Фишера.

Для измерения теплоемкости ДА-1,4 и ПДА-1,4 использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция которого и методика работы описаны в работе [4]. Калориметр и методика работы позволяют измерять теплоемкости веществ в твердом и жидким состояниях с погрешностью $\sim 1\%$ при $4-10$ К, $0,5\%$ в интервале $10-30$ К и $0,2\%$ в области $30-330$ К.



Теплоемкость кристаллического ДА-1,4 (1) и стеклообразного ПДА-1,4 (2)

Энергия сгорания мономера и полимера измерена в изотермическом калориметре со статической бомбой [5]. Давление кислорода в бомбе было $3 \cdot 10^3$ кПа. Хроматографически установлено, что кислород, используемый для сжигания, содержал 0,8% N_2 , 0,002% CO_2 и 0,001% углеводородов. Калибровку установки проводили по эталонной бензойной кислоте марки К-1, полученной из ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева. Надежность работы калориметра проверена в опытах по сжиганию эталонной янтарной кислоты. Полученное для нее значение ΔH_c^0 совпало с паспортным значением с точностью 0,017%.

Теплоемкость и термодинамические функции. Теплоемкость ДА-1,4 и ПДА-1,4 измерена в области 14–330 К. Вес исследованных образцов составлял соответственно 2,1174 и 2,1729 г. Для ДА-1,4 в 33 сериях измерений получено 106 экспериментальных значений C_p^0 , для ПДА-1,4 в 25 сериях 102 значения. Усреднение экспериментальных точек C_p^0 проводили с помощью крупномасштабных графиков, соответствующих точности измерений теплоемкости и температуры. Разброс экспериментальных значений C_p^0 около соответствующих усредняющих кривых $C_p^0=f(T)$ не превышал 0,3%.

Все полученные экспериментальные значения C_p^0 и усредняющие кривые $C_p^0=f(T)$ ДА-1,4 и ПДА-1,4 приведены на рисунке. Видно, что зависимости $C_p^0=f(T)$ кристаллического ДА-1,4 (кривая 1) и стеклообразного ПДА-1,4 (кривая 2) не имеют каких-либо особенностей.

При расчете термодинамических функций ДА-1,4 и ПДА-1,4 (табл. 1 и 2) в зависимости $C_p^0=f(T)$ экстраполировали от 14 до 0 К по функции Дебая

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T), \quad (1)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, а n и θ_D – специально подобранные параметры. Для ДА-1,4, $n=12$, $\theta_D=105,6$; для ПДА-1,4 соответственно 8 и 62,33 К. Уравнение (1) с указанными параметрами описывает экспериментальные значения C_p^0 мономера и полимера в интервале 14–70 К с погрешностью до $\pm 1\%$. При расчете функций принимали, что при $T < 14$ К оно воспроизводит C_p^0 ДА-1,4 и ПДА-1,4 с той же погрешностью. Расчет $H^0(T)-H^0(0)$ и $S^0(T)$ для мономера и $S^0(T)-S^0(0)$ для полимера выполнен численным интегрированием зависимостей $C_p^0=f(T)$ и $C_p^0=f(\ln T)$ на ЭВМ; $G^0(T)-H^0(0)$ рассчитана по полученным значениям энтальпии и энтропии по уравнению Гиббса – Гельмгольца.

Таблица 1

Термодинамические функции кристаллического ДА-1,4
(в расчете на 1 моль, $M = 390,522$, $p = 101,325$ кПа)

T, K	C_p^0 , Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$	$H^0(T) - H^0(0)$, кДж·моль $^{-1}$	$S^0(T)$, Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$	$-(G^0(T) - H^0(0))$, кДж·моль $^{-1}$
5	0,8284	0,0010	0,2722	0,0003
10	6,561	0,0167	2,221	0,0056
15	18,49	0,0782	7,050	0,0275
20	33,62	0,2089	14,46	0,0804
25	48,40	0,4130	23,51	0,1749
30	62,13	0,6900	33,58	0,3173
40	87,20	1,440	54,99	0,7593
50	108,5	2,422	76,80	1,418
60	127,7	3,604	98,30	2,294
80	165,0	6,529	140,1	4,681
100	207,5	10,25	181,4	7,896
150	311,0	23,25	285,5	19,57
200	402,4	41,12	387,6	36,41
250	488,8	63,41	486,7	58,27
298,15	562,2	88,70	579,1	83,95
330	619,0	107,5	638,9	103,3

Таблица 2

Термодинамические функции стеклообразного ПДА-1,4
(в расчете на повторяющееся звено полимера, $M = 390,522$,
 $p = 101,325$ кПа)

T, K	C_p^0 , Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$	$H^0(T) - H^0(0)$, кДж·моль $^{-1}$	$S^0(T) - S^0(0)$, Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$	$-(G^0(T) - H^0(0))$, кДж·моль $^{-1}$
5	2,688	0,0036	1,001	0,0014
10	16,51	0,0478	6,588	0,0181
15	32,08	0,1710	16,37	0,0746
20	42,84	0,3630	27,19	0,1835
25	54,00	0,6035	38,00	0,3464
30	64,17	0,8992	48,75	0,5633
40	83,65	1,635	69,76	1,156
50	103,1	2,568	90,52	1,957
60	120,4	3,678	110,7	2,964
80	163,0	6,502	151,0	5,579
100	204,9	10,18	191,9	9,008
150	303,2	22,91	293,7	21,15
200	380,9	40,19	392,6	38,34
250	458,4	61,06	485,4	60,30
298,15	531,3	84,90	572,5	85,78
330	600,3	102,8	629,4	104,9

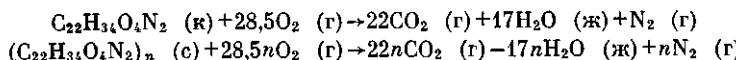
Термохимические параметры мономера и полимера. ДА-1,4 сжигали в смеси с парафином в отношении 1 : 5, ПДА-1,4 – в смеси с бензойной кислотой в отношении 1 : 3. Полноту сгорания контролировали по содержанию CO_2 (погрешность анализа 0,05%) и CO (чувствительность 5 мкг) в газообразных продуктах сгорания. Ниже приведены данные опытов по определению энергии сгорания ДА-1,4 и ПДА-1,4: проведено по 6 опытов для мономера и полимера, вес вещества в отдельных опытах составлял для ДА-1,4 0,1237–0,1412, для ПДА-1,4 0,2554–0,2787 г, количество выделившейся энергии 29,3–30,1 кДж для ДА-1,4 и 28,3–29,8 кДж для ПДА-1,4; отношение масс CO_2 , найденных в продуктах сгорания и вычисленных по уравнению сгорания мономера и полимера, составило соответственно 99,88–100,05 и 96,07–96,75%. Заниженное значение CO_2 в продуктах сгорания ПДА-1 объясняется присутствием влаги в изученном образце, поэтому полученное среднее значение энергии сгорания ΔU_c при 3 МПа было пересчитано на 100% содержание CO_2 . Это значение получилось равным для ДА-1,4 $-13\,013 \pm 8,4$ кДж·моль $^{-1}$, для ПДА-1,4 $-12\,641 \pm 7,1$ кДж·моль $^{-1}$. Анализ газообразных продуктов сгорания проводили после каждого опыта; окись углерода не обнаружена ни в одном из опытов. При обработке полученных экспериментальных результатов полагали, что сгорание было

Таблица 3

Энталпии сгорания и термохимические параметры образования ДА-1,4 и его полимера ПДА-1,4 ($p=101,325$ кПа; 298,15 К)

Вещество (физическое состояние)	$-\Delta H_c^0$, кДж·моль $^{-1}$	$-\Delta H_f^0$, кДж·моль $^{-1}$	$-\Delta S_f^0$, Дж·моль $^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	ΔG_f^0 , кДж·моль $^{-1}$
ДА-1,4(к)	13 022,3±8,4	494,1±8,4	2367,3±6,1	211,7±9,9
ПДА-1,4(с)	12 652,4±7,1	864,0±7,1	2384,2±5,1	-153,2±8,6

полным для мономера и полимера и соответствовало уравнениям

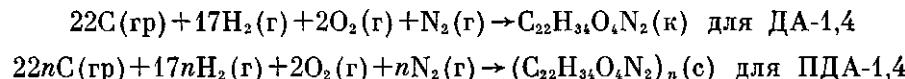


В скобках указано физическое состояние реагентов: к – кристаллическое, с – стеклообразное, ж – жидкое, г – газообразное.

При вычислении изменения внутренней энергии ΔU_c вносили обычные термохимические поправки на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества, бензойной кислоты, парафина и образование раствора HNO_3 .

По полученным значениям ΔU_c ДА-1,4 и ПДА-1,4 вычислили стандартные энталпии сгорания мономера и полимера (табл. 3). При расчете ΔH_c^0 учитывали обычные термохимические поправки [5]. Исходя из полученных значений ΔH_c^0 и данных табл. 1 и 2, были рассчитаны энталпии ΔH_f^0 , энтропии ΔS_f^0 и энергии Гиббса ΔG_f^0 образования ДА-1,4 и ПДА-1,4 при 298,15 К и 101,325 кПа. Они приведены в табл. 3.

Приведенные значения указанных в таблице величин соответствуют следующим процессам (при 298,15 К и $p=101,325$ кПа):



Необходимые для расчетов значения энталпий образования жидкой воды, газообразной двуокиси углерода, а также энтропий элементов С(гр), H_2 (г), N_2 (г) при указанных температуре и давлении взяты из работы [6].

Термодинамические параметры полимеризации ДА-1,4. В табл. 4 приведены термодинамические параметры полимеризации ДА-1,4. Энталпию процесса ΔH^0 при 298,15 К и 101,325 кПа рассчитали по энталпиям образования мономера и полимера (табл. 3), при других температурах – по формуле Кирхгоффа. Энтропию процесса ΔS^0 вычислили по абсолютным значениям энтропий полимера и мономера (табл. 1, 2). Значение энтропии стеклообразного ПДА-1,4 при 0 К $S^0(0)$ приняли равным 20 Дж·К $^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ – характерное значение для жесткоцепных полимеров [7].

Следует отметить, что при полимеризации ДА-1,4 наблюдается редкий случай: энтропия полимеризации >0 ; при $\Delta H^0<0$ это приводит к тому, что процесс не имеет ни верхней, ни нижней предельной температуры полимеризации: всегда $\Delta G^0<0$ и ее абсолютное значение увеличива-

Таблица 4

Термодинамические параметры полимеризации ДА-1,4 ($p=101,325$ кПа)

T, К	Физическое состояние реагентов	$-\Delta H^0$, кДж·моль $^{-1}$	ΔS^0 , Дж·моль $^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$-\Delta G^0$, кДж·моль $^{-1}$
0	к, с	366	20	372
100	к, с	366	31	375
200	к, с	367	25	374
298,15	к, с	370	13	374
300	к, с	371	11	374

вается с ростом температуры из-за увеличения энтропийного фактора $T\Delta S^{\circ}$. Энталпия процесса — большая отрицательная величина, и, по-видимому, именно это служит причиной того, что при повышенной температуре (~ 370 К), когда скорость реакции уже достаточно велика, из-за интенсивного тепловыделения имеет место быстрое, сильное перегревание реакционной смеси, состоящей из мономера и образовавшегося к этому моменту полимера, приводящее к взрыву.

Видно (табл. 4), что энталпия процесса слабо зависит от температуры. Это связано с тем, что теплоемкости мономера и полимера близки. В основном по той же причине практически не зависит от температуры энергия Гиббса процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак Ю. В., Овчинников А. А., Шапиро А. М., Медведева Т. В., Спектор В. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 6 С. 309.
2. Розанцев Э. Г. // Теорет. и эксперим. химия. 1966. Т. 2. № 3. С. 415.
3. Korshak Yu. V., Medvedeva T. V., Ovchinnikov A. A., Spector V. N. // Nature. 1987. V. 326. P. 370.
4. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. // Термодинамика органических соединений. Вып. 5. Горький, 1976. С. 89.
5. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. // Термохимия. Т. II. М., 1966. С. 50.
6. Термические константы вещества/Под ред. Глушко В. П. Вып. 1–6. М., 1965–1972.
7. Калякин Н. В. Дис... докт. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1985. 96 с.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского
Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
23.XII.1987

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF 1,4-bis-(2, 2, 6, 6-TETRAMETHYL- 4-OXY-1-OXYLPIPERIDYL)BUTADIINE, CHARACTERISTICS OF ITS POLYMERIZATION PROCESS AND OF FORMED POLYMER IN THE 0-330 K RANGE

Lebedev B. V., Kiparisova Ye. G., Lapshina Ye. N., Bykova T. A.,
Korshak Yu. V., Medvedeva T. V.

Summary

Thermodynamic properties of 1,4-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-oxy-1-oxylpiperidyl)butadiene and its polymer: isobaric heat capacity of the monomer and polymer in the 13.8-330 K range and enthalpy of their combustion have been studied by adiabatic and isothermal calorimetry methods. Enthalpy, entropy and Gibbs energy of polymerization were calculated.