

УДК 541.64:536.7

© 1990 г. Б. В. Лебедев, В. Г. Васильев, Е. Г. Кипарисова

**ТЕРМОДИНАМИКА ЭТАНАЛЯ, ПРОЦЕССА
ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В МАССЕ И ПОЛИЭТАНАЛЯ
В ОБЛАСТИ 0—330 К**

По результатам калориметрических исследований этаналя и полиэтаналя получены энталпии, энтропии и функции Гиббса процесса полимеризации этаналя в массе для 0—300 К. В адиабатическом вакуумном калориметре измерена теплоемкость C_p^0 мономера и полимера в области 10—330 К, получены термодинамические параметры плавления этаналя и превращения в жидкое этанале, параметры стеклования и стеклообразного состояния полистаналя. В изотермическом калориметре с бомбой измерена энергия сгорания полимера. По полученным данным вычислены термодинамические функции изученных веществ для области 0—330 К и термохимические параметры образования полистаналя при 298,15 К и 101,325 кПа.

В работах [1, 2] обобщены результаты изученных термодинамических характеристик полимеризации и сополимеризации ряда альдегидов растворах. В настоящей работе впервые приводятся результаты точных калориметрических исследований этаналя (ЭТ), процесса полимеризации его в массе и образующегося полимера — полистаналя (ПЭТ) для области 0—300 К при нормальном давлении.

По данным элементного анализа для ПЭТ найдено, %: С — 54,00; Н — 9,25; О — 36,75. Вычислено, %: С — 54,54; Н — 9,15; О — 36,31. ИК-спектры ЭТ и ПЭТ в высокоЭластическом состоянии, полученные на приборе «Specord», полностью идентичны опубликованным в работах [3, 4]. Суммарное содержание примесей в ЭТ, составляющее $0,17 \pm 0,01$ мол. %, найдено по данным наших калориметрических измерений. ММ полимера ($M_w = 1,3 \cdot 10^5$ и $M_n = 4,7 \cdot 10^4$) определены методом ГПХ (прибор ХЖ-1303, элюэнт — ТГФ [5]); $M_w/M_n = 2,8$. По данным рентгенофазового анализа (прибор ДРОН-3,0) полимер аморфный. Мономер приготовлен из промышленного продукта квалификации ч. методом медленной многоступенчатой переконденсации в цельнопаянной стеклянной аппаратуре. Все последующие операции с ЭТ проводили в условиях, исключающих его контакт с воздухом. Полимеризацию ЭТ осуществляли по методике [6] в массе в присутствии корунда при 195 К. Полимер освобождали от остатка мономера и катализатора и доводили до постоянной массы.

Для измерения теплоемкости C_p^0 ЭТ и ПЭТ, энталпий и температур переходов использовали адиабатический вакуумный калориметр, конструкция и методика работы которого описаны в работе [7]. Поверх установлена, что применяемый калориметр и методика работы позволяют получать C_p^0 веществ в твердом и жидким состояниях с точностью $\sim 0,5\%$ в интервале 10—30 К и $0,2\%$ в области 30—330 К.

Изменение внутренней энергии ΔU_b при сгорании ПЭТ измерено в изотермическом калориметре со статической бомбой по методике [8]. Давление кислорода в бомбе $3 \cdot 10^3$ 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. Надежность работы калориметра проверена в опытах по сжиганию эталонной янтарной кислоты. Полученное для нее значение ΔH_c^0 совпало с паспортной величиной с точностью 0,017%. ПЭТ сжигали в ПЭ-ампулах. Энталпию сгорания применявшегося ПЭ определяли предварительно. Полноту сгорания контролировали по содержанию CO_2 и CO в продуктах сгорания (погрешность анализа CO_2 0,05%, чувствительность определения CO 5 мкг).

Теплоемкость. Теплоемкость ЭТ измерена в области 13—300 К, ПЭТ — 10—330 К. Массы исследованных образцов: мономера 4,4003, полимера 1,6233.

В 15 сериях измерений для ЭТ получено 145 экспериментальных значений C_p^0 , для ПЭТ в 16 сериях — 110. Усреднение экспериментальных

точек C_p^0 проводили с помощью крупномасштабных графиков, соответствующих точности измерений теплоемкости и температуры. Разброс точек C_p^0 около соответствующих усредняющих кривых $C_p^0=f(T)$ не превышал 0,2%. Экспериментальные значения C_p^0 и усредняющие кривые $C_p^0=f(T)$ представлены для ЭТ на рис. 1 и для ПЭТ на рис. 2. Видно, что $C_p^0=f(T)$ кристаллического ЭТ плавно увеличивается с ростом температуры, разрыв кривой $C_p^0=f(T)$ обусловлен плавлением; у жидкого ЭТ имеет место аномальное изменение C_p^0 в интервале 180–260 К, напоминающее по форме λ -переход [9]. Теплоемкость ПЭТ также плавно увеличивается с повышением температуры. Сравнительно резкое увеличение C_p^0 в интервале 180–200 К связано с расстекловыванием полимера. Теплоемкость и все отмеченные особенности воспроизводились всякий раз при охлаждении изученных веществ и последующих измерениях C_p^0 .

Характеристики переходов и определение чистоты. Температура плавления ЭТ 100%-ной чистоты $T_{\text{пл}}^0=149,78 \pm 0,01$ К, температура плавления изученного образца $149,64 \pm 0,01$ К. Они приняты равными соответственно температурам тройных точек мономера 100%-ной чистоты T_0^0 и изученного образца T_1^0 . Эти температуры найдены по калориметрическим данным для термодинамически равновесных температур плавления T_F^0 в зависимости от доли расплава F по графику зависимости T_F^0 от F^{-1} . Экспериментально измерены шесть значений T_F^0 в интервале F от 0,1834 до 0,8588 долей расплава. График $T_F^0-F^{-1}$ представляет собой прямую, интерпретируемую в пределах погрешностей измерений уравнением $T_F^0 = T_0^0 - F^{-1} (T_0^0 - T_1^0)$. Величина T_0^0 получается подстановкой в предыдущее уравнение значения $F=0$, а $T_1^0 F^{-1} = 1$. $\Delta T_{\text{пл}}^0 = T_0^0 + T_1^0 = 0,14$ К – такое понижение тройной точки ЭТ обусловлено наличием примесей в исследованном образце. Эффективный коэффициент распределения примесей между кристаллическим и жидким ЭТ $K_s \approx 0$. Это означает, что примеси не образуют твердых растворов с ЭТ. Расчет K_s выполнен по калориметрическим данным согласно методике, опубликованной в работе [10].

Энтальпия плавления ЭТ $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 2,310 \pm 0,013$ кДж/моль измерена методом непрерывного ввода энергии в трех опытах – приведен среднестатистический результат. Энтропия плавления $\Delta S_{\text{пл}}^0 = 15,43 \pm 0,07$ Дж/моль·К вычислена по значениям $\Delta H_{\text{пл}}^0$ и $T_{\text{пл}}^0$. Суммарное содержание примесей $X_2 = 0,17 \pm 0,01$ мол. % в изученном образце ЭТ определено по уравнению

$$-\ln(1-X_2) = A\Delta T_{\text{пл}}^0 (1 + B\Delta T_{\text{пл}}^0 + \dots),$$

где $A = \Delta H_{\text{пл}}^0 / R (T_{\text{пл}}^0)^2 = 0,01238$ К $^{-1}$ и $B = (T_{\text{пл}}^0)^{-1} - \Delta C_p^0 / 2\Delta H_{\text{пл}}^0 = -0,003657$ К $^{-1}$ – первая и вторая криоскопические константы соответственно; $\Delta C_p = 13,95$ Дж/моль·К – увеличение теплоемкости при плавлении ЭТ при T^0 (значение получено графически: отрезок BC на рис. 1).

Термодинамические характеристики аномалии C_p^0 – перехода в жидком ЭТ в интервале 180–260 К, полученные нами методом работы [11], имеют следующие значения: температура, при которой достигается максимальное значение C_p^0 в интервале перехода $T_{\text{пр}}^0 = 242,9 \pm 0,2$ К, энталпия превращения $\Delta H_{\text{пр}}^0 = 1,716 \pm 0,002$ кДж/моль, энтропия $\Delta S_{\text{пр}}^0 = 7,35 \pm 0,01$ Дж/моль·К.

Для выявления природы этого превращения изучены ИК-спектры исследованного образца ЭТ в области 500–80 см $^{-1}$. Использовали ИК-спектрометр «Perkin – Elmer Model-180» с ПЭ-окнами толщиной 1,4 мм и оптический криостат «Ducplex» фирмы «Aiv Produkts», предназначенный для работы в области температур 10–300 К.

Установлено, что в длинноволновой части спектра 150–80 см $^{-1}$ (рис. 3) в кристаллическом ЭТ при 20 и 100 К, а также в жидком ЭТ при 160 К, предшествующий началу перехода, имеет место явно выраженный максимум поглощения при 115 см $^{-1}$, свидетельствующий, возможно, о наличии слабых межмолекулярных водородных связей типа НСО...Н [12]. Тот же максимум поглощения в спектре, измеренном в области перехода при 230 К выражен уже значительно слабее и максимум поглощения совсем отсутствует в спектре, измеренном при 270 К, т. е. при температуре

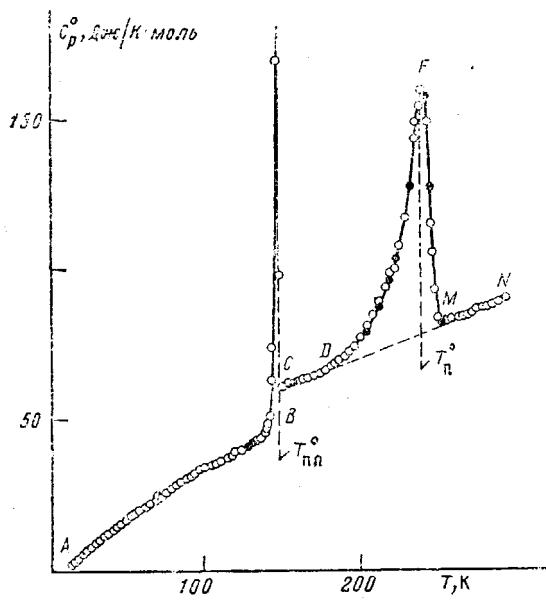


Рис. 1. Теплоемкость кристаллического (AB) и жидкого этаналя (CDFMN)

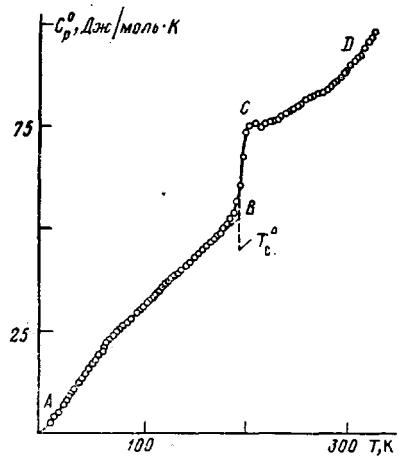


Рис. 2

Рис. 2. Теплоемкость стеклообразного (AB) и высокоэластического (CD) полиэтаналя

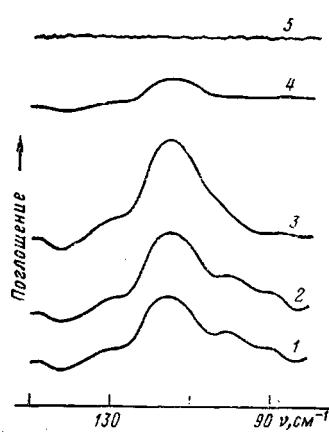


Рис. 3

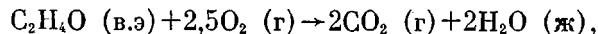
Рис. 3. ИК-спектры этаналя при 20 (1), 100 (2), 160 (3) и 230° (4) и 270 К (5)

выше верхнего предела области превращения в жидкое ЭТ. Таким образом, ЭТ, по-видимому, ассоциирован посредством слабых водородных связей при $T < 260$ К и аномалия обусловлена разрушением ассоциатов в процессе нагревания ЭТ в интервале 180–260 К.

Температура стеклования ПЭТ $T_c^0 = 195 \pm 1$ К найдена графически по зависимости энтропии полимера $S^0(T) - S^0(0)$ от температуры методом, опубликованным в работе [11]. Увеличение теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^0(T_c^0) = 21,3$ Дж/моль·К получено графически (отрезок BC на рис. 2). По значениям T_c^0 и $\Delta C_p^0(T_c^0)$ вычислена конфигурационная энтропия стеклообразного ПЭТ $S_k^0 = 5,42$ Дж/моль·К по формуле, предложенной в работе [13].

Энталпия сгорания полимера. Проведено семь опытов по определению энталпии сгорания ПЭТ, масса вещества в отдельных опытах составляла

0,7659–1,0359 г, количество выделившейся энергии 36,8–47,7 кДж, отношение масс CO_2 , найденных в продуктах сгорания и вычисленных по уравнению



составило 99,75–99,50%. В скобках указаны физические состояния реагентов: г – газообразный, ж – жидкый, в.э – высокоэластический.

При вычислении изменения внутренней энергии ΔU_c^0 вносили обычные термохимические поправки на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества, ПЭ и образования раствора HNO_3 . По результатам измерения ΔU_c ПЭТ определены стандартные энталпии сгорания высокоэластического полимера в расчете на повторяющееся мономерное звено $-\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{O}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]-$ ($M=44,053$ г): $\Delta H_c^0=-1130,6 \pm 0,8$ кДж/моль при 298,15 К.

Термодинамические функции и термохимические параметры образования. Для расчета термодинамических функций (табл. 1 и 2) зависимости $C_p^0=f(T)$ для ЭТ и ПЭТ экстраполировали от 10 до 0 К по функции теплоемкости Дебая $C_p^0=nD(\theta_D/T)$, где D – символ функции Дебая, n и θ_D – подобранные параметры: для мономера $n=1,5$ $\theta_D=100,59$ К; для полимера соответственно 6 и 86,5. Это уравнение с указанными значениями параметров описывает соответствующие экспериментальные значения

Таблица 1

Термодинамические функции ЭТ при давлении 101,325 кПа

T, K	$C_p^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$H^0(T) - \frac{H^0(0)}{\text{кДж/моль}}$	$S^0(T), \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$-\left[G^0(T)\right] - \frac{[G^0(0)]}{\text{кДж/моль}}$	T, K	$C_p^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$H^0(T) - \frac{H^0(0)}{\text{кДж/моль}}$	$S^0(T), \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$-\left[G^0(T)\right] - \frac{[G^0(0)]}{\text{кДж/моль}}$
Кристалл									
10	0,982	0,002616	0,3622	0,001006	150	60,16	5,893	59,89	3,069
20	4,921	0,03117	2,137	0,01257	170	63,61	7,152	67,78	4,370
30	9,492	0,1033	5,048	0,04816	190	68,90	8,468	75,09	5,799
40	13,55	0,2186	8,338	0,1149	210	81,30	9,958	82,54	7,375
60	20,72	0,5652	15,27	0,3507	230	109,7	11,83	91,04	9,108
80	27,54	1,044	22,12	0,7245	240	150,5	13,10	96,43	10,04
100	33,38	1,657	28,93	1,235	260	81,74	15,40	105,7	12,08
120	38,26	2,376	35,46	1,879	280	85,50	17,07	111,9	14,26
140	43,38	3,193	41,75	2,652	290	87,50	17,94	114,9	15,39
150	46,21	3,582	44,45	3,069	298	89,05	18,66	117,3	16,33
					300	89,35	18,82	117,9	16,56
Жидкость									

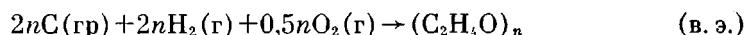
Таблица 2

Термодинамические функции ПЭТ (в расчете на повторяющееся звено)

T, K	$C_p^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$H^0(T) - \frac{H^0(0)}{\text{кДж/моль}}$	$S^0(T) - \frac{S^0(0)}{\text{кДж/моль}}$	$[G^0(T)] - \frac{[G^0(0)]}{\text{кДж/моль}}$	T, K	$C_p^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$H^0(T) - \frac{H^0(0)}{\text{кДж/моль}}$	$S^0(T) - \frac{S^0(0)}{\text{кДж/моль}}$	$[G^0(T)] - \frac{[G^0(0)]}{\text{кДж/моль}}$
Стеклообразное состояние									
5	0,1891	0,0002	0,0595	0,0001	195	84,45	5,723	57,22	5,416
10	1,413	0,0037	0,4928	0,0012	200	72,90	6,063	58,84	5,706
20	5,730	0,0395	2,801	0,0165	220	76,74	7,578	66,07	6,956
30	10,01	0,1182	5,932	0,0598	240	79,30	9,134	72,83	8,346
40	13,52	0,2361	9,302	0,1359	260	82,30	10,75	79,30	9,867
60	20,32	0,5756	16,09	0,3899	280	84,90	12,42	85,49	11,52
80	26,25	1,045	22,81	0,7792	298	89,25	14,01	90,96	13,12
100	31,07	1,619	29,18	1,299	310	92,60	15,08	94,51	14,22
120	36,38	2,294	35,33	1,945	330	100,3	17,01	100,5	16,17
140	40,85	3,068	41,28	2,716					
160	45,82	3,933	47,05	3,595					
180	50,91	4,899	52,74	4,593					
195	63,15	5,723	57,12	5,416					
Высокоэластическое состояние									

C_p^0 в интервале 10–20 К с погрешностью $\pm 1\%$. Принимали, что при $T < 10$ К оно воспроизводит C_p^0 мономера и полимера с той же точностью. Расчет $H^0(T) - H^0(0)$ и $S^0(T)$ выполняли численным интегрированием зависимостей $C_p^0 = f(T)$ и $C_p^0 = f(\ln T)$ на ЭВМ. При расчете энтропии аморфного полимера принимали на основании выводов, сделанных в работах [11, 14], что для ПЭТ, как и для других аморфных полимеров, нулевая энтропия полимера в стеклообразном состоянии при 0 К $S_c^0(0) \simeq \simeq S_k^0 = 5,42$ Дж/моль·К. Функцию Гиббса вычисляли по значениям $H^0(T) - H^0(0)$ и $S^0(T)$ для ЭТ и ПЭТ.

Исходя из полученных значений ΔH_c^0 ПЭТ и данных табл. 2, вычислили энтальпию $\Delta H^0 = -228,1 \pm 8$ кДж/моль, энтропию $\Delta S^0 = 278,6 \pm \pm 0,5$ Дж/моль·К и функцию Гиббса $\Delta G^0 = -145,1 \pm 0,8$ кДж/моль образования высокомодулярного полимера при 298,15 К и давлением 101,325 кПа в расчете на повторяющееся звено. Приведенные значения указанных величин соответствуют следующему процессу:



Необходимые для расчетов значения стандартной энталпии образования жидкой воды, газообразной CO_2 , а также абсолютные значения энтропий элементов C(гр), $H_2(\text{г})$ взяты из работы [15].

Термодинамические параметры полимеризации. В табл. 3 представлены термодинамические параметры полимеризации ЭТ. Энталпия процесса ΔH^0 при 298,15 К рассчитана по величинам энталпии образования ЭТ [16] и ПЭТ. При других температурах она вычислена по формуле Кирхгоффа с использованием данных табл. 1 и 2. Энтропия процесса ΔS^0 рассчитана по абсолютным значениям энтропии полимера и мономера (табл. 1 и 2). Функция Гиббса определена по значениям ΔH^0 и ΔS^0 .

Функция Гиббса процесса полимеризации ЭТ в массе всюду отрицательна. Это означает, что в исследованной области температуры полимеризация мономера термодинамически разрешена. Видно, что ΔG^0 сравнительно мало зависит от температуры.

Энталпия процесса ΔH^0 всюду отрицательна, энтропия ΔS^0 в начале положительна, при $T > 100$ К отрицательна и сравнительно быстро убывает с ростом температуры. Такое изменение энтропии полимеризации приводит к тому, что в области температур, где энтропия положительна, энтропийный фактор $T\Delta S^0$ отрицателен, а в области, где энтропия полимеризации отрицательна $T\Delta S^0$ положителен. В обоих случаях это приводит к тому, что ΔG^0 слабо изменяется с повышением температуры. Влияние температуры на ΔH^0 и ΔS^0 сравнительно велико, что связано с различием теплоемкостей полимера и мономера.

Ясно, что при ΔH^0 и $\Delta S^0 < 0$ процесс имеет верхнюю предельную температуру полимеризации. Ее оценка приводит к значению 1100 К, что, конечно, существенно выше температуры начала термической деструкции мономера и полимера.

Таблица 3
Термодинамические параметры полимеризации ЭТ в массе при давлении 101,325 кПа

$T, \text{ К}$	Физическое состояние мономера и полимера *	$-\Delta H^0, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta S^0, \text{ Дж/моль·К}$	$-\Delta G^0, \text{ кДж/моль}$
0	к, с	31,4	-5,42	31,4
50	к, с	31,4	-6,34	31,7
100	к, с	31,4	-5,67	32,0
150	ж, с	33,8	9,81	32,4
200	ж, в. э	34,5	13,8	31,8
250	ж, в. э	36,0	16,0	32,0
298	ж, в. э	36,1	20,9	29,9
300	ж, в. э	35,5	21,0	29,2

* к — кристаллический, с — стеклообразный, в. э — высокомодулярный, ж — жидккий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фурукава Д., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей. М., 1965.
2. Kubisa P., Neeld K., Starr J., Vogl O. // Polymer. 1980. V. 21. № 12. P. 1433.
3. Hagen G. // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. № 3. P. 813.
4. Furukawa J., Saegusa T., Fujii H., Kawasaki A., Imai H. // Makromolek. Chem. 1960. B. 37. S. 149.
5. Zeplichal T. // Chem. Labor uns Betrieb. 1980. V. 31. № 6. S. 232.
6. Furukawa J., Saegusa T., Trusata T., Fujii H., Tatano T. // J. Polymer Sci. 1959. V. 36. P. 546.
7. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. Горький, 1976. Вып. 5. С. 89.
8. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. А. Термохимия. Т. 2. М., 1966. С. 50.
9. Веструм Э., Мак-Каллаф Дж. Физика и химия твердого состояния органических кристаллов/Под ред. Пентина Ю. А. М., 1967. С. 114.
10. Mastrangelo S. W. R., Dornte R. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 23. P. 6200.
11. Лебедев Б. В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1979. 345 с.
12. Del Bene J. E. // J. Chem. Phys. 1965. V. 62. № 2. P. 666.
13. Adam G., Gibbs J. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
14. Bestul A. B., Chang S. S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 12. P. 3731.
15. Термические константы веществ./Под ред. Глушко В. П., М., 1965–1972. Вып. 1–6.
16. Coleman C. F., De Vris T. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. № 8. P. 2939.

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

Поступила в редакцию
28.02.89

B. V. Lebedev, V. G. Vasil'ev, Ye. G. Kipariseva

THERMODYNAMICS OF ETHANAL, ITS POLYMERIZATION PROCESS IN BULK AND POLYETHANAL IN THE 0-330 K REGION

Summary

Enthalpies, entropies and Gibbs functions of polymerization of ethanal in bulk have been calculated from results of calorimetric study of ethanal and polyethanal in the 0-300 K range. Heat capacity C_p° of the monomer and polymer has been measured in the adiabatic vacuum calorimeter in the 10-330 K range, thermodynamic parameters of melting of ethanal and transformation in liquid ethanal, parameters of glass transition and glassy state of polyethanal have been found. Energy of polymer combustion was measured in the isothermal calorimeter with a bomb. From obtained data thermodynamic functions of compounds under study for the 0-330 K range and thermochemical parameters of polyethanal formation at 298.15 K and 101.325 kPa were calculated.