

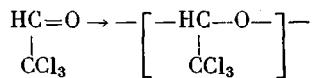
УДК 541.64:536.6

© 1991 г. Б. В. Лебедев, В. Г. Васильев, И. С. Галанова

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИТРИХЛОРЭТАНАЛЯ В ОБЛАСТИ 0—420 К

Методами адиабатической вакуумной калориметрии и дифференциального термического анализа изучен политрихлорэтаналь в области 0—420 К при нормальном давлении. В результате выявлены и охарактеризованы физические превращения в процессе охлаждения и нагревания полимера. Измерены температуры и энталпии превращений, изобарная теплоемкость в области 15—330 К.

Политрихлорэтаналь (ПТХЭ) образуется при полимеризации трихлорэтанала (TXЭ) по схеме



Полимер нерастворим, высококристалличен, не горюч. Результаты исследования реакции полимеризации и свойств ПТХЭ обобщены в работе [1]. Термодинамические свойства полимера не изучены, а интерес к ним, как и к некоторым другим свойствам ПТХЭ, возрастает в последнее время. Это связано главным образом с тем, что прекращение производства ДДТ выдвинуло проблему утилизации TXЭ (исходного продукта для получения ДДТ). Одним из возможных путей использования TXЭ является его полимеризация с образованием ПТХЭ.

Образец ПТХЭ получали полимеризацией TXЭ в растворе в диэтиловом эфире (соотношение TXЭ и растворителя 1:1) под влиянием триэтилалюминия (0,3% от массы мономера) при 195 К по методике [2]. Исходный TXЭ содержал 8,0·10⁻² вес.% примесей по данным ГЖХ (хроматограф серии «Цвет-162», колонка 300×0,3 см, хроматон N-AW-HDWS). Полимер ($M_n=1,5\cdot 10^4$) тщательно промывали диэтиловым эфиром и высушивали до постоянного веса в вакууме при 300 К. ПТХЭ представляет собой белый порошок, нерастворимый в обычных органических растворителях (бензоле, толуоле, гексане, ацетоне, этаноле и др.). По данным элементного анализа найдено (вес. %): Cl 72,0; вычислено: Cl 72,16. По данным рентгеноструктурного анализа (прибор ДРОН-3,0), полученный образец ПТХЭ при обычной температуре высококристалличен. ИК-спектр образца (прибор «Specord») аналогичен опубликованному в работе [3]. Степень кристалличности, по нашим калориметрическим данным, ~98% (метод определения описан в работе [6]).

Для получения термограммы ПТХЭ использовали установку для ДТА [4], которая позволяет проводить термический анализ объектов исследования в области 80—870 К, варьировать скорость нагревания от 8·10⁻³ до 1,7·10⁻¹ К/с. При этом отклонение от линейной зависимости температуры от времени не превышает 1%; точность измерения температуры 0,5%.

Для измерения теплоемкости, температур и энталпий физических превращений применяли адиабатический вакуумный калориметр [5]. Погрешность измерения изобарной теплоемкости C_p^0 веществ в твердом и жидкоком состояниях составляет ~1% в интервале 10—30 К, 0,5% в интервале 30—50 К и 0,2% в области 50—330 К, погрешность измерения температуры 0,01 К в соответствии с МПТШ-68.

Термограмма ПТХЭ. Термограмма полимера для области 220—420 К представлена на рис. 1. В исследованной области температур на термограмме можно выделить четыре интервала, в которых наблюдаются значительные отклонения от нормального хода дифференциальной кривой (штриховые линии), соответствующей простому нагреванию образца, что связано, конечно, с физико-химическими превращениями, протекающими в нагреваемом ПТХЭ.

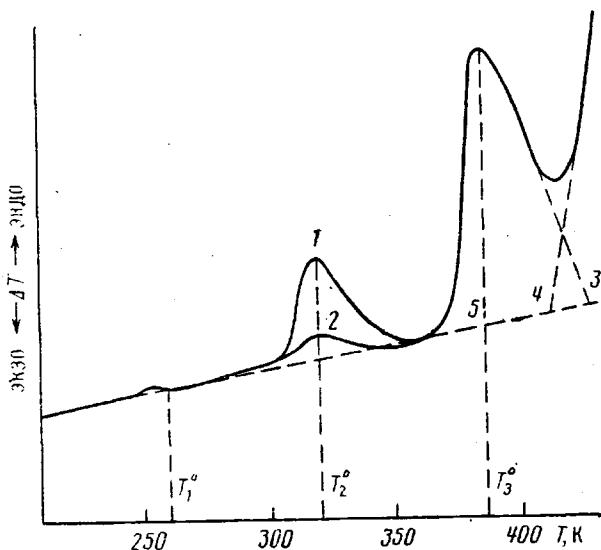


Рис. 1. Термограмма ПТХЭ: 1, 2 – дифференциальные кривые нагревания полимера (1 – полимер, отожженный после охлаждения от 360 до 200 К не менее 1 сут; 2 – полимер, нагреваемый сразу после охлаждения до 290 К); 3 и 4 – ветви, завершающие эндотермы; 5 – гипотетическая термограмма полимера в отсутствие физико-химических превращений в полимере; T_2^0 и T_3^0 – температуры максимумов на эндотермах, T_1^0 – температура стеклования

Первый интервал 250–270, второй – 300–360, третий – 360–420 и начало четвертого 400 К, причем окончание процесса в третьем интервале маскируется процессом, развертывающимся в четвертом интервале. Процесс при 250–270 К не сопровождается заметным тепловым эффектом и, как показали дальнейшие калориметрические исследования, связан лишь с расстекловыванием аморфной части исследуемого образца ПТХЭ, причем температура T_1^0 практически соответствует температуре стеклования T_c^0 (рис. 2). Процессы во втором, третьем и четвертом интервалах температуры эндотермичны. В интервале 300–360 К с максимумом эндотермы при $T_2^0=320$ К наблюдается фазовый переход кристаллов одной кристаллической модификации ПТХЭ-кристаллов кII в другую – кI. При этом в рентгеновском спектре полимера происходят следующие изменения: при $T < T_2^0$ имеются сильные рефлексы при 4,72; 3,14 и 2,99 Å, а при $T > T_2^0$ первый рефлекс практически исчезает, а два других остаются неизменными. Интересно, что если после завершения перехода кII → кI образец полимера охлаждали до $T < T_2^0$, а затем сразу же нагревали, то эндотермический пик, соответствующий этому переходу, был существенно меньше (рис. 1, кривая 2). Если же образец оставляли при $T < T_2^0$ в течение ~ 1 сут, то эндотермический пик был обычным, т. е. большим. Таким образом, превращение кII → кI требует существенного времени, тогда как превращение кII → кI всякий раз полностью происходило за время эксперимента (~ 200 мин).

В третьем температурном интервале с максимумом эндотермы при 380 К наблюдается плавление кристаллов кI, причем оно сопровождается начинающим уже при ~ 395 К разложением полимера, что подтверждается уменьшением массы образца полимера при нагревании его до $\simeq 400$ К и выделением газообразных продуктов разложения.

Теплоемкость, температуры и энталпии физических превращений. Теплоемкость ПТХЭ измерена в области 15–330 К. Масса исследованного образца составляла 3,385 г. В 12 сериях измерений получено 116 экспериментальных значений C_p^0 . Усреднение экспериментальных точек C_p^0 проводили с помощью крупномасштабных графиков, соответствующих точности измерений теплоемкости и температуры. Среднеквадратичное отклонение точек от усредняющей кривой $C_p^0=f(T)$ не превышало

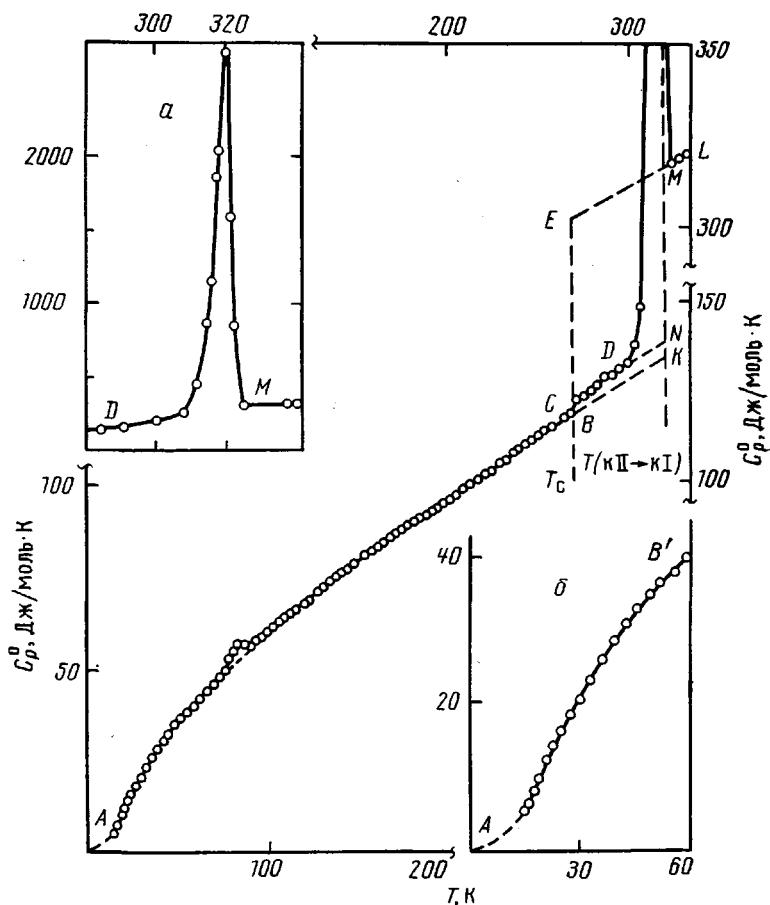


Рис. 2. Теплоемкость ПТХЭ: $ABCD$ – степень кристалличности $\alpha \approx 98\%$, кристаллы в форме κII , аморфная часть в стеклообразном состоянии (кривая AB), в высокоэластическом (кривая EM); ML – кристаллы κI (жидкие); DM (a) – кажущаяся теплоемкость полимера в области перехода $\kappa II \rightarrow \kappa I$; AB' (b) – теплоемкость с участком экстраполяции от 15 до 0 К (физическое состояние полимера то же, что и для кривой AB)

$\pm 0,85\%$ в интервале 15–30 К, $\pm 0,16\%$ – в интервале 30–160 К и $0,05\%$ – в интервале 160–200 К. Экспериментальные значения C_p^0 и усредняющая кривая $C_p^0=f(T)$ полимера представлены на рис. 2.

Видно, что в интервале 78–92 К имеет место небольшая аномалия теплоемкости, по нашим калориметрическим данным, термодинамические характеристики аномалии C_p^0 в интервале 78–92 К, полученные методом [6], следующие: температура, при которой C_p^0 имеет максимальное значение в интервале аномалии, $85,5 \pm 0,1$ К; энталпия $72,1 \pm 0,1$ Дж/моль; энтропия $0,843 \pm 0,002$ Дж/моль·К. Наличие аномалии обусловлено, возможно, возбуждением движений групп CCl_3 .

Небольшое увеличение C_p^0 при 265 К связано с расстекловыванием аморфной части образца. По нашим калориметрическим данным, температура стеклования $T_c^0 = 269 \pm 1$ К. Она определена графически по кривой $C_p^0=f(T)$ в интервале стеклования по методике [6]. Поскольку исследуемый образец высококристалличен, температура стеклования, конечно, завышена по сравнению с той, которая была бы определена для ПТХЭ в аморфном состоянии или с невысокой степенью кристалличности. Причины, приводящие к повышению T_c^0 в образцах полимеров с высокой степенью кристалличности, описаны в работе [7].

Увеличение теплоемкости при расстекловывании аморфной части полимера в исследованном образце (степень кристалличности α) $\Delta C_p^0 \cdot (\alpha) = 2,95$ Дж/моль·К. Оно найдено графически экстраполяцией кривых AB и CD до T_c^0 (рис. 2, отрезок BC). Увеличение теплоемкости при рас-

стекловании полностью аморфного ПТХЭ ΔC_p^0 ($\alpha=0$) = 171,7 Дж/моль·К получено также графически экстраполяцией кривых AB и LM до T_c^0 (отрезок BE). Эти данные позволили оценить степень кристалличности изученного образца ПТХЭ из соотношения $\alpha=100[1-\Delta C_p^0(\alpha)/\Delta C_p^0(\alpha=0)] \approx 98\%$. Это значение, по-видимому, несколько завышено, поскольку при высоких степенях кристалличности полимеров использованный метод оценки, как указано в работе [8], дает несколько завышенный результат.

Разрыв кривой $C_p^0=f(T)$ в области 298–322 К связан с фазовым переходом первого рода $\text{кII} \rightarrow \text{кI}$. Для определения температуры перехода T_0^0 ($\text{кII} \rightarrow \text{кI}$) в калориметре измерен ряд термодинамически равновесных температур T_F^0 ($\text{кII} \rightarrow \text{кI}$) в зависимости от доли F превращения кристаллов кII в кристаллы кI . Измерения выполнены по методу [6]. В результате получены следующие данные:

F	0,3329	0,4176	0,4870	0,5806	0,6919	0,8033
T_F^0 , К	318,97	319,35	319,82	320,25	320,41	320,62

Они хорошо аппроксимируются уравнением прямой

$$T_F^0 \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)} = T_0^0 \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)} - F^{-1}(T_0^0 \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)} - T_1^0 \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)}),$$

где $T_0^0 \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)} = 321,8 \pm 0,2$ К и $T_1^0 \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)} = 320,8 \pm 0,2$ К – термодинамические равновесные температуры превращения $\text{кII} \rightarrow \text{кI}$ при $F^{-1}=0$ и $F^{-1}=1$ соответственно. T_0^0 ($\text{кII} \rightarrow \text{кI}$) и T_1^0 ($\text{кII} \rightarrow \text{кI}$) – термодинамически равновесные температуры превращения в абсолютно чистом ПТХЭ и в исследуемом образце, содержащем примеси в обычно понимаемом для полимеров смысле, соответственно. Наличие примесей обусловливает различие $T_0^0 \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)} - T_1^0 \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)} = \Delta T \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)} = 1$ К.

Энтальпию перехода $\text{кII} \rightarrow \text{кI}$ измеряли в трех опытах методом непрерывного ввода энергии [6]. Мольная энтальпия превращения в расчете на ПТХЭ 100%-ной кристалличности ΔH^0 ($\text{кII} \rightarrow \text{кI}$) = ΔH^0 ($\text{кII} \rightarrow \text{кI}; \alpha$) / $n\alpha$, где ΔH^0 ($\text{кII} \rightarrow \text{кI}; \alpha$) – энтальпия превращения в расчете на массу исследованного образца полимера степени кристалличности α , помещенного в калориметр, n – количество молей исследованного ПТХЭ. ΔH ($\text{кII} \rightarrow \text{кI}$) = $= 16,6 \pm 0,4$ кДж/моль. Приведен среднеарифметический результат, полученный по данным трех опытов.

Энтропия превращения ΔS^0 ($\text{кII} \rightarrow \text{кI}$) = $51,7 \pm 0,8$ Дж/моль·К вычислена по энтальпии и температуре по формуле

$$\Delta S^0 \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)} = \Delta H^0 \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)} / T \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)}$$

Численные значения термодинамических величин для рассмотренного превращения близки к обычным значениям термодинамических параметров плавления полимеров, но интервал температуры превращения (~ 20 К) в несколько раз уже, чем обычный интервал плавления полимеров (~ 100 К). Плавление кристаллов кI происходит при ~ 380 К. По причинам, указанным выше, не удалось получить энтальпию и энтропию плавления, которые, по-видимому, существенно меньше, чем для превращения $\text{кII} \rightarrow \text{кI}$, поскольку рентгеноструктурные данные показывают значительно меньшую структурную упорядоченность кристаллов кI по сравнению с кII . Можно предположить, что превращение $\text{кII} \rightarrow \text{кI}$ представляет собой переход из кристаллического в жидкокристаллическое состояние полимера, тогда как для низкомолекулярных веществ превращение $\text{кII} \rightarrow \text{кI}$ подобно плавлению [9]. При этом происходит разупорядочивание молекул друг относительно друга внутри кристаллической решетки при сохранении самой решетки как целого. Полное разрушение решетки наблюдается при дальнейшем нагревании полимера в процессе $\text{кI} \rightarrow \text{ж}$. Если это предположение верно для ПТХЭ, то можно оценить первую $A = \Delta H^0 \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)} / R [T_0^0 \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)}]^2 = 0,01929$ К $^{-1}$ и вторую $B = -1 + (T_0^0 \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)} - \Delta C_p^0 / 2\Delta H^0 \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)}) = 0,00215$ К $^{-1}$ криоскопические константы и суммарное содержание примесей X_2 в изученном образце ПТХЭ по уравнению

$$-\ln(1-X_2) = A\Delta T^0 \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)} [1 + B\Delta T^0 \text{ (кII} \rightarrow \text{кI)}]$$

Термодинамические функции ПТХЭ (в расчете на одно повторяющееся звено с $M = 147,388$); $p = 101,325$ кПа

T, K	$C_p^0, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	$H^0(T) - H^0(0), \text{кДж/моль}$	$S^0(T), \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	$-[G^0(T) - H^0(0)], \text{кДж/моль}$
Кристаллы кII				
5	0,2452	0,0001	0,0239	0,00001
10	1,715	0,0042	0,5311	0,0011
20	10,81	0,0612	4,128	0,0213
30	20,55	0,2217	10,51	0,0935
40	23,69	0,4686	17,55	0,2335
60	40,28	1,166	31,54	0,7261
80	53,22	2,082	44,64	1,489
100	59,38	3,216	57,27	2,511
120	67,00	4,484	68,81	3,773
140	75,37	5,909	79,77	5,269
160	82,117	7,482	90,27	6,961
180	89,50	9,202	100,4	8,868
200	95,50	11,05	110,1	10,97
220	102,4	13,03	119,6	13,27
240	110,3	15,16	128,8	15,75
260	116,8	17,43	137,9	18,42
280	126,4	19,86	146,9	21,27
298,15	133,1	22,22	155,0	24,01
300	133,8	22,46	155,9	24,30
320	140,9	25,21	164,7	27,50
321,8	141,2	25,32	165,1	27,63
Кристаллы кI (жидкие кристаллы)				
321,8	315,9	41,92	216,8	27,63
325	318,9	43,25	220,9	28,55
330	321,1	44,85	225,8	29,67
Переохлажденные кристаллы кI				
269	290,2	18,49	163,3	25,43
270	294,2	18,78	164,4	25,60
275	293,6	20,25	169,7	26,43
280	296,1	21,72	175,0	27,29
285	298,6	23,21	180,3	28,18
290	301,1	24,71	185,5	29,09
295	303,5	26,22	190,7	30,04
300	306,0	27,74	195,8	31,00
305	308,5	29,28	200,9	31,99
310	311,0	30,83	205,9	33,01
315	313,4	32,39	210,9	34,05
320	315,7	33,96	215,9	35,12
321,8	315,9	34,28	216,9	35,34

Получилось, что $X_2=0,02$ моля. Это примеси в обычном смысле слова, а также концы цепей, играющие роль примесей. Если допустить, что роль обычных примесей из-за их малой концентрации незначительна и понижение температуры превращения ΔT^0 ($\text{kII} \rightarrow \text{kI}$) обусловлено только наличием концевых групп, то можно оценить среднечисленную степень полимеризации $\bar{P}_n=2X_2^{-1}=100$ и $\bar{M}_n=M\bar{P}_n\simeq 1,5 \cdot 10^4$ исследуемого образца ПТХЭ. Здесь M — мольная масса мономерного звена полимера. Этот метод оценки \bar{M}_n представляется интересным, так как невозможно определить ММ ПТХЭ обычными способами в связи с тем, что полимер нерастворим.

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций зависимость $C_p^0=f(T)$ экстраполировали от 15 до 0 К по функции теплоемкости Дебая $C_p^0=nD(\theta_D/T)$, где D — символ функции теплоемкости Дебая, а $n=2$ и $\theta_D=128,5$ — специально подобранные параметры. При этих значениях параметров указанное уравнение описывает экспериментальные величины C_p^0 в интервале 15–20 К с точностью $\pm 1\%$. При расчете функций принимали, что при <15 К уравнение воспроизводит C_p^0 ПТХЭ примерно с той же точностью.

Результаты расчетов приведены в таблице. По этим результатам были оценены «нулевые» параметры ПТХЭ в стеклообразном состоянии по методике [10]: разность нулевых энталпий стеклообразного и кристаллического полимера $H_c^0(0) - H_k^0(0) = 7,64$ кДж/моль и нулевая энтропия стеклообразного ПТХЭ $S_c^0(0) = 21,4$ Дж/моль·К.

Авторы благодарят Н. И. Киселева за измерение рентгеновских спектров и В. Ф. Урьяша — за помощь в получении термограмм полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kubisa P., Neeld K., Starr J., Vogl O. // Polymer. 1980. V. 21. № 12. P. 1433.
2. Natta G., Mazzanti G., Corradini P., Bassi J. // Makromolek. Chem. 1960. B. 37. S. 156.
3. Novak A., Whalley E. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. № 441. P. 1490.
4. Урьяш В. Ф., Мочалов А. Н., Покровский В. А. // Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Горький. 1978. Вып. 7. С. 88.
5. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. Горький. 1976. Вып. 5. С. 89.
6. Лебедев Б. В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1979. 345 с.
7. Рощупкин В. Н., Кочергинский В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 1. С. 194.
8. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М., 1976. С. 215.
9. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкые кристаллы. М., 1980.
10. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 641.

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

Поступила в редакцию
04.04.90

B. V. Lebedev, V. G. Vasil'ev, I. S. Galanova

CALORIMETRIC AND THERMOGRAPHIC STUDY OF POLYTRICHLORETHANAL IN THE 0-420 K RANGE

Summary

Polytrichlorethanal has been studied by adiabatic vacuum calorimetry and DTA methods in the 0-420 K range under normal pressure. Physical transformations in polymer during its cooling and heating are observed and characterized. Temperatures and enthalpies of transformations and isobaric heat capacity in the 15-330 K range have been measured.