

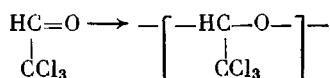
УДК 541.64:536.7:547.316

(C) 1991 г. В. Г. Васильев, Б. В. Лебедев

**ТЕРМОДИНАМИКА ТРИХЛОРЭТАНАЛЯ,
ПРОЦЕССА ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В МАССЕ
И ПОЛИТРИХЛОРЭТАНАЛЯ В ОБЛАСТИ 0–330 К**

По результатам калориметрических исследований определены термодинамические параметры полимеризации трихлорэтанала в массе для области 0–330 К. В адиабатическом вакуумном калориметре изучена теплоемкость C_p^0 мономера и полимера в интервале 11–330 К, определены температуры и энталпии физических превращений. Методом ДТА изучен политрихлорэтаналь в области 220–420 К. По полученным данным вычислены термодинамические функции изученных веществ для интервала температур 0–330 К.

При полимеризации трихлорэтанала (TXЭ) образуется политрихлорэтаналь (ПТХЭ):



В работах [1, 2] опубликованы результаты термодинамических характеристик процессов полимеризации альдегидов, полученных главным образом по данным о температурной зависимости равновесной концентрации мономера в реакционной смеси. В настоящей работе приводятся результаты точных калориметрических исследований TXЭ, его полимеризации в массе и образующегося ПТХЭ для области температуры 0–330 К при стандартном давлении.

TXЭ получали реакцией дегидратации хлоральгидрата, очищали вакуумной ректификацией. Содержание примесей в TXЭ определяли газохроматографическим методом на хроматографе «Цвет-162» [3]. Разделение осуществляли на колонке разъемом $320 \times 0,3$ см, заполненной хроматоном N-AW-NDMS. Предел обнаружения – $8 \cdot 10^{-3}$ мол. %. TXЭ содержал $8 \cdot 10^{-2}$ вес. % примесей.

ПТХЭ получали полимеризацией TXЭ указанной чистоты под влиянием триэтилалюминия при 195 К по методике [4]. По данным элементного анализа, для ПТХЭ найдено (вес. %): Cl 72,00; вычислено: Cl 72,16. \bar{M}_n птхэ = $1,5 \cdot 10^4$, ИК-спектры TXЭ и ПТХЭ, полученные на приборе «Specord», идентичны опубликованным в работах [5, 6]. По данным рентгеноструктурного анализа (пример ДРОН-3,0), изученный образец ПТХЭ при комнатной температуре высококристалличен (степень кристалличности $\alpha = 98\%$).

Для измерения теплоемкости TXЭ и ПТХЭ, энталпий и температур физических превращений использовали адиабатический вакуумный калориметр [7]. Проверкой установлено, 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.

В области 220–420 К выполнен ДТА полимера [8]. Конструкция установки ДТА и методика [8] позволяют проводить термический анализ веществ в области 80–870 К с отклонением от линейной зависимости температуры нагревания от времени $\sim 1\%$ и точностью измерения температуры $\sim 0,5\%$.

Теплоемкость TXЭ измеряли в области 11–330 К, ПТХЭ – в области 15–330 К. Масса образца мономера составила 6,2304, полимера – 3,385 г. Для TXЭ в 15 сериях измерений получили 122 экспериментальных значения C_p^0 , для ПТХЭ в 12 сериях – 116 значений C_p^0 . Усреднение экспериментальных точек C_p^0 проводили с помощью крупномасштабных графиков, соответствующих точности измерения теплоемкости и температуры. Разброс значений C_p^0 около соответствующих усредняющих кривых $C_p^0=f(T)$ не превышал 0,3%. Экспериментальные значения C_p^0 и усредненные кривые $C_p^0=f(T)$ представлены на рис. 1 и 2 для TXЭ и ПТХЭ соответственно.

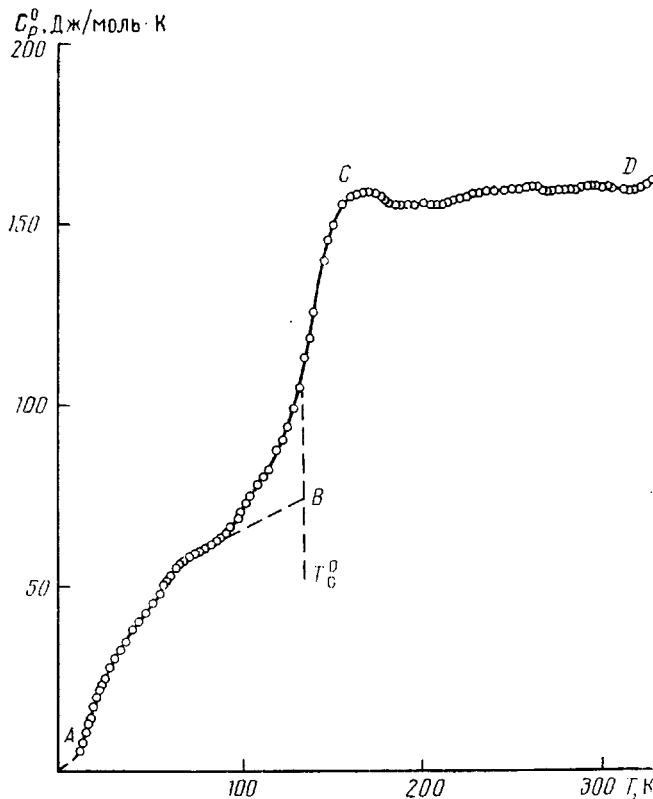


Рис. 1. Теплоемкость ТХЭ: AB – стеклообразный, CD – жидкокристаллический

ТХЭ в изученной области температуры существует в стеклообразном (с) и жидкокристаллическом (ж) состояниях. Теплоемкость ТХЭ (рис. 1) вначале плавно увеличивается с повышением температуры, а затем в интервале 80–160 К наблюдается сравнительно резкое ее возрастание, связанное с расстекловыванием мономера. Всякие попытки закристаллизовать образец ТХЭ в условиях нашей аппаратуры оказались безуспешными. Небольшие аномалии на кривой теплоемкости жидкого ТХЭ обусловлены, по-видимому, разрушением ассоциатов при нагревании жидкости. Подобные аномалии теплоемкости в жидкокристаллическом состоянии характерны в большей или меньшей степени и для других альдегидов, например для этиналя [9], пропанала [10] и бутанала [11].

ПТХЭ в исследованной области температуры существует в двух кристаллических и жидкокристаллических состояниях. Кристаллы ПТХЭ обозначены кI и кII, причем кристаллы кI жидкые. Теплоемкость кристаллов кII ПТХЭ (рис. 2) плавно увеличивается с ростом температуры, но в интервале 78–92 К проявляется аномалия теплоемкости. По калориметрическим данным, термодинамические характеристики указанной аномалии C_p^0 , полученные методом [12], следующие: энталпия $72,1 \pm 0,1$ Дж/моль, энтропия $0,843 - 0,002$ Дж/моль·К.

В интервале 265–275 К имеет место небольшое увеличение теплоемкости, которое связано с расстекловыванием аморфной части образца ПТХЭ. Температура стеклования $T_c^0 = 269 \pm 1$ К определена графически из зависимости $C_p^0 = f(T)$ по методике [12]. Степень кристалличности исследованного образца ПТХЭ α найдена из соотношения $\alpha = 100 [1 - \Delta C_p^0(\alpha) / \Delta C_p^0(\alpha=0)]$, где $\Delta C_p^0(\alpha) = 2,95$ Дж/моль·К – увеличение теплоемкости при расстекловывании аморфной части полимера, найденное графически (рис. 2, отрезок BC); $\Delta C_p^0(\alpha=0) = 171,7$ Дж/моль·К – увеличение теплоемкости при расстекловывании полностью аморфного ПТХЭ (получены также графически, отрезок BE). Оказалось, что $\alpha = 98\%$.

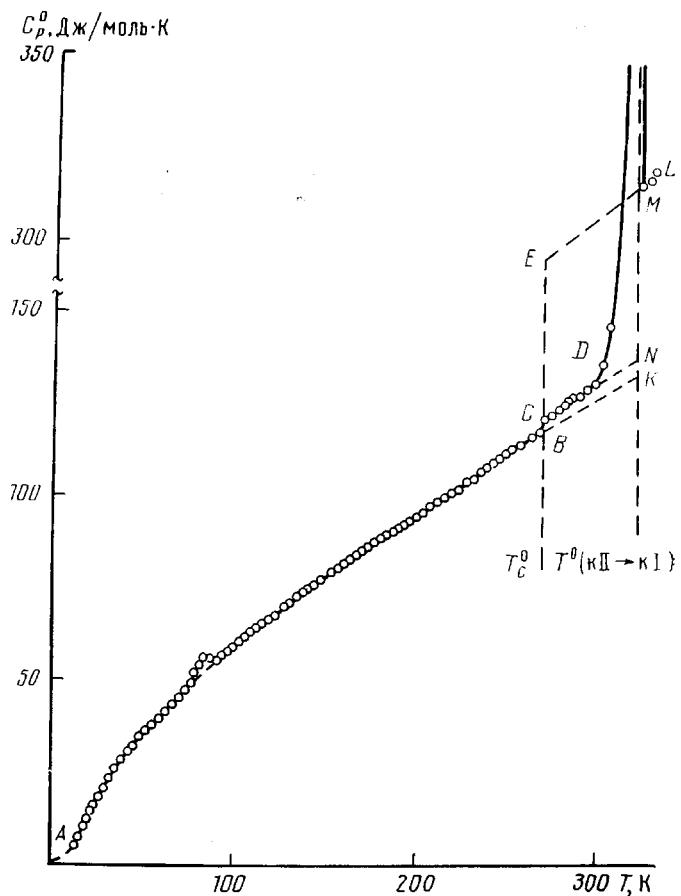


Рис. 2. Теплоемкость ПТХЭ: $ABCD - \alpha=98\%$, $ABK - \alpha=100\%$ (криSTALLы кII), ML – кристаллы кI, EM – переохлажденные кристаллы кI

Это значение α , как и T_c^0 полимера, по-видимому, несколько завышено, по причинам, описанным в работе [13].

Разрыв кривой $C_p^0=f(T)$ в области 298–322 К связан с переходом кристаллов кII в ЖК-состояние кI. Термодинамически равновесные температуры такого превращения в ПТХЭ 100%-ной чистоты $T_o^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI}) = 321,8 \pm 0,2$ К в исследованном образце $T_i^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI}) = 320,8 \pm 0,2$ К. Они найдены по калориметрическим данным, т. е. по измеренным термодинамически равновесным температурам превращения $T_f^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI})$ в зависимости от доли превращения F кристаллов кII \rightarrow кI по графику $T_f^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI})$. Значения $T_f^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI})$ измерены в интервале значений F от 0,3329 до 0,8033. График $T_f^0 - F^{-1}$ – прямая, описываемая в пределах погрешностей измерений уравнением

$$T_f^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI}) = T_o^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI}) - F^{-1} [T_o^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI}) - T_i^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI})]$$

$T_o^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI})$ получается подстановкой в уравнение значения $F^{-1}=0$, а T_i^0 – подстановкой $F^{-1}=1$. Различие $\Delta T^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI}) = T_o^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI}) - T_i^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI}) = 1$ К обусловлено наличием примесей, суммарное содержание которых x_2 оценено по уравнению

$$-\ln(1-x_2) = A \Delta T^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI}) [1 + B \Delta T^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI})],$$

где $A = \Delta H^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI}) / R [T_o^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI})]^2 = 0,01929$ К $^{-1}$ и $B = 1/T_o^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI}) - \Delta C_p^0 / 2 \Delta H^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI}) = -0,00215$ К $^{-1}$ – первая и вторая криоскопические константы. Вычислено, что $x_2 = 0,02$ моля. Применение этого метода расчета x_2 связано с тем, что переход кристаллов в жидкые кристаллы (кII \rightarrow кI) по природе близок к плавлению [14].

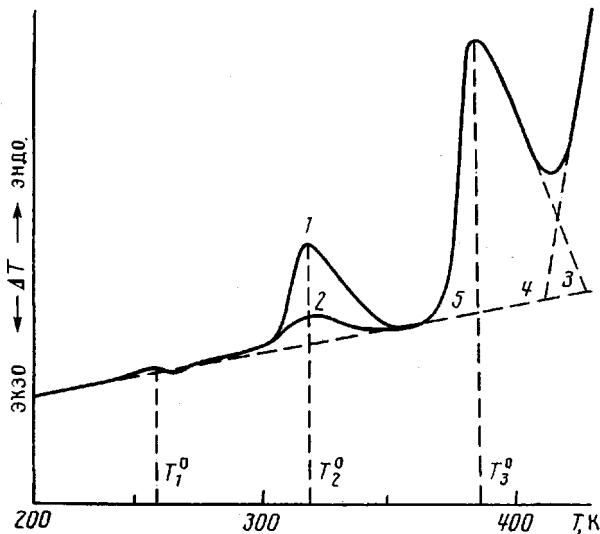


Рис. 3. Термограмма ПТХЭ: 1, 2 – дифференциальные кривые нагревания полимера (1 – полимер отожжен после охлаждения от 360 до 200 К не менее 24 ч, 2 – полимер нагревали сразу после охлаждения до 290 К); 3 и 4 – ветви, завершающие эндотермы; 5 – гипотетическая термограмма полимера в отсутствие физико-химических превращений в нем; T_1^0 и T_3^0 – температуры максимумов на эндотермах, T_1^0 – температура стеклования

Энталпия перехода $\Delta H^\circ(\text{кII} \rightarrow \text{кI})$ измерена в трех опытах методом непрерывного ввода энергии [12]. Мольная энталпия превращения в расчете на ПТХЭ 100%-ной кристалличности $\Delta H^\circ(\text{кII} \rightarrow \text{кI}) = 16,6 \pm 0,4$ кДж/моль вычислена по уравнению $\Delta H^\circ(\text{кII} \rightarrow \text{кI}) = \Delta H^\circ(\text{кII} \rightarrow \text{кI}; \alpha)/\alpha$, где $\Delta H^\circ(\text{кII} \rightarrow \text{кI}, \alpha)$ – мольная энталпия превращения ПТХЭ степени кристалличности α .

Таблица 1
Термодинамические функции ТХЭ при $p = 101,325$ кПа и $M = 147,388$

$T, \text{К}$	$C_p^0, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж/моль}$	$S^\circ(T), \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж/моль}$
Стеклообразное состояние				
5	0,3739	0,0006	20,0	0,094
10	2,969	0,0077	20,9	0,132
20	17,04	0,1029	27,0	0,437
30	28,98	0,3357	36,2	0,750
40	37,21	0,6674	45,7	1,161
60	52,46	1,559	63,6	2,257
80	60,48	2,705	80,0	3,695
100	65,64	3,975	94,2	5,445
120	70,42	5,337	106,6	7,455
135	73,60	6,419	115,1	9,120
Жидкость				
135	151,7	6,419	115,1	9,120
140	152,0	7,178	120,6	9,706
160	158,0	10,25	141,1	12,32
180	156,9	13,43	159,8	15,33
200	156,6	16,55	176,3	18,71
220	157,2	19,67	191,2	22,39
240	159,7	22,84	205,0	26,36
260	160,8	26,05	217,8	30,58
280	159,9	29,25	229,6	35,04
298,15	160,8	32,16	234,7	37,82
300	160,7	32,46	240,7	39,75
330	163,7	37,28	256,0	47,20

Таблица 2

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

$T, \text{ К}$	$C_p^0, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$	$H_p^0(T) - H^0(0), \text{ кДж/моль}$	$S^0(T), \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$	$-[G^0(T) - H^0(0)], \text{ кДж/моль}$
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	28,69	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	82,17	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)				
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 жидкие кристаллы кI				
269	290,2	18,49	163,3	25,43
270	291,2	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

Энтропия превращения $\Delta S^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI}) = 51,7 \pm 0,8$ Дж/моль·К вычислена по значениям $\Delta H^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI})$ и $T^0(\text{kII} \rightarrow \text{kI})$. Если принять, что доля обычных примесей мала, а основная часть их представляет собой лишь концевые группы полимера, то можно оценить среднечисленную ММ исследуемого образца ПТХЭ: $\bar{M}_n = 2M_{x_2}^{-1} = 1,5 \cdot 10^4$, где M — мольная масса повторяющегося звена полимера. Такой способ оценки в этом случае особенно важен, так как оценка средней ММ полимера обычными методами затруднена из-за нерастворимости полимера во всех известных растворителях.

На рис. 13 представлена термограмма ПТХЭ для области 220–420 К, в которой наблюдается несколько интервалов температур с отклонениями от нормального хода дифференциальной кривой (штриховые линии), соответствующей простому нагреванию образца в отсутствие физико-химических превращений в нем. Интервал 250–270 К совпадает с расстекловыванием аморфной части исследуемого образца ПТХЭ и $T_1^0 \approx T_c^0$. Он же проявляется и на рис. 2. В интервале 300–360 К с максимумом эндотермы при $T_2^0 \approx 320$ К наблюдается фазовый переход кII \rightarrow кI. В интервале тем-

Таблица 3

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

T, K	Физическое состоя- ние мономера/по- лимера	$-\Delta H_{\pi}^0, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta S_{\pi}^0, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$	$-\Delta G_{\pi}^0, \text{ кДж/моль}$
0	с/к	24,37	19,87	24,37
50	с/к	24,66	30,13	23,15
100	с/к	25,13	36,89	21,44
150	ж/к	26,39	45,99	19,50
200	ж/к	30,15	68,84	16,39
250	ж/к	32,83	68,84	12,61
298,15	ж/к	34,31	79,67	10,56
300	ж/к	34,36	78,77	10,73
330	ж/к	17,37	30,17	7,36

ператур с максимумом эндотермы при $T_s^0 = 380$ К происходит плавление кристаллов кI, сопровождающееся разложением полимера.

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций зависимости $C_p^0 = f(T)$ для ТХЭ и ПТХЭ экстраполировали от 11–15 К к 0 К по функциям теплоемкости Дебая $C_p^0 = nD(\theta_D/T)$, где D – символ функции Дебая, n и θ_D – специально подобранные параметры. Для мономера $n=8$, $\theta_D=120,4$ К, для полимера соответственно 2 и 128,5. Это уравнение с указанными параметрами описывает соответствующие экспериментальные значения C_p^0 для ТХЭ и ПТХЭ в интервале от 11 или 14 до 20 К с точностью около 1%. При расчете функции принимали, что при $T < (11–15)$ К уравнение воспроизводит C_p^0 для ТХЭ и ПТХЭ с той же точностью.

Расчет $H^0(T) - H^0(0)$ и $S^0(T)$ выполнен численным интегрированием зависимостей $C_p^0 = f(T)$ и $C_p^0 = f(\ln T)$ на ЭВМ. Для определения абсолютного значения энтропии аморфного ТХЭ нами оценена конфигурационная энтропия $S_k^0 \approx S_c^0(0)$ методом [15]: $S_k^0 = 19,9$ Дж/моль·К. По полученным данным оценены нулевые параметры ПТХЭ в стеклообразном состоянии по методике [12]: 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. Результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2.

Термодинамические параметры полимеризации. В табл. 3 представлены термодинамические параметры полимеризации ТХЭ, полученные по калориметрическим данным. Значения энталпии полимеризации ТХЭ в массе при 298,15 К и нормальном давлении взяты из работы [16], для других температур – вычислены по формуле Кирхгоффа с использованием данных табл. 1 и 2. Энтропию рассчитывали по энтропиям мономера и полимера. Функцию Гиббса вычисляли по значениям энталпий и энтропий полимеризации для соответствующей температуры. Видно (табл. 3), что энталпия и энтропия полимеризации в исследованной области температур отрицательны, следовательно, существует верхняя предельная температура полимеризации T_b^0 . Ее оценили по точке пересечения графиков $\Delta H = f(T)$ и $T\Delta S = f(T)$. Оказалось, что $T_b^0 \approx 430$ К. Это означает, что процесс полимеризации ТХЭ в ПТХЭ термодинамически разрешен в области температур от 0 до 430 К, так как в указанной области $\Delta G_n^0 < 0$. При T_b^0 самопроизвольно может протекать лишь деполимеризация ПТХЭ, что подтверждают данные ДТА: действительно, деполимеризация полимера начинается при ~ 430 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kubisa P. // Polymer. 1980. V. 21. № 5. P. 525.
2. Kubisa P., Neeld K., Starr J., Vogl O. // Polymer. 1980. V. 21. № 12. P. 1433.
3. Решетникова Л. Е. // Физико-химические методы анализа: Межвуз. сб. Горький. 1978. Вып. 3. С. 98.
4. Natta G., Mazzanti G., Corradini P., Bassi J. // Makromolek. Chem. 1960. V. 37. № 1. S. 156.

5. Hagen G. // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. № 3. P. 813.
6. Novak A., Whalley E. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. № 441. P. 1490.
7. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. Горький. 1976. Вып. 5. С. 89.
8. Урьяш В. Ф., Мочалов А. Н., Покровский В. А. // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. Горький. 1978. Вып. 7. С. 88.
9. Лебедев Б. В., Васильев В. Г. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3099.
10. Васильев И. А., Петров В. М. Термодинамические свойства кислородсодержащих соединений. Л., 1984. С. 33.
11. Васильев В. Г., Стриковский А. Г., Лебедев Б. В. // Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Горький. 1989. С. 15.
12. Лебедев Б. В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1979. 345 с.
13. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М., 1976. С. 215.
14. Веструм Э., Мак-Каллаф Дж. Физика и химия твердого состояния органических кристаллов // Под ред. Б. А. Пентина. М., 1967.
15. Adam G., Gibbs J. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
16. Mita I., Imai I., Kambe H. // Makromolek. Chem. 1970. B. 137. № 1. S. 169.

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

Поступила в редакцию
28.05.90

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

**THERMODYNAMICS OF TRICHLORETHANAL, ITS POLYMERIZATION
IN BULK AND POLYCHLORETHANAL
IN THE 0-330 K RANGE**

S u m m a r y

Thermodynamic parameters of polymerization of trichlorethanal in bulk have been determined by the calorimetric method for the 0-330 K range. Heat capacity C_p^0 of the monomer and polymer in the 11-330 K range, temperatures and enthalpies of physical transformations were determined in the adiabatic vacuum calorimeter. Polychlorethanal was studied by the DTA method in the 240-420 K range. From obtained data the thermodynamic functions of the monomer and polymer were calculated for the 0-330 K range.