

УДК 541.64:536.7:542.952.

## ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИПЕНТАНАЛЯ И ПРОЦЕССА ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ПЕНТАНАЛЯ В МАССЕ В ОБЛАСТИ 0 - 330 К ПРИ СТАНДАРТНОМ ДАВЛЕНИИ

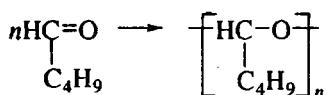
© 1993 г. В. Г. Васильев, Б. В. Лебедев

*Научно-исследовательский институт химии при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, 603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23*

Поступила в редакцию 11.03. 92 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре изучена теплоемкость полипентаналя в области 10 - 330 К, определены термодинамические параметры его плавления и стеклования. По этим данным вычислены термодинамические функции полимера для области 0 - 330 К. По полученным результатам вместе с литературными данными о термодинамических свойствах пентаналя и энталпии его полимеризации рассчитаны энталпия, энтропия и функция Гиббса процесса полимеризации пентаналя в массе для области 0 - 330 К; оценены верхние предельные температуры полимеризации жидкого мономера в кристаллический и высокоэластичный полимер.

Пентаналь полимеризуется в полипентаналь (ППН) по схеме



Термодинамические свойства пентаналя опубликованы в работе [1], энталпия его полимеризации – в работе [2]. В настоящей статье изложены результаты калориметрических исследований термодинамических свойств ППН и термодинамические параметры процесса его получения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ППН получали полимеризацией пентаналя. Мономер очищали методом вакуумной ректификации. Полимеризацию проводили в растворе пентана с использованием *трет*-бутилат лития в количестве 0.2% от массы мономера. Методика приготовления ППН подробно описана в работе [3]. Полученный полимер представлял собой белое воскообразное вещество, нерастворимое даже при повышенных температурах в обычных органических растворителях. По данным элементного анализа в образце ППН найдено, %. С 69, 80, Н 11, 82; вычислено, %: С 69,72, Н 11, 70. По данным рентгеноструктурного анализа (прибор ДРОН - 2.0), полимер при комнатной температуре частично кристалличен. По нашим калориметрическим данным степень кристалличности ППН  $d = 21\%$ .

Для измерения теплоемкости  $C_p^0$  ППН в области 10 - 330 К использовали адиабатический вакуумный калориметр; конструкция и методика

калориметрических измерений опубликованы в работе [4]. Установлено, что калориметр и использованные методики измерений позволяют получать теплоемкость веществ в твердом и жидким состояниях с погрешностью около 1% вблизи 10 К; 0.5% в интервале 30 - 50 К и 0.2% в области 50 - 330 К.

В 14 сериях измерений получено 109 экспериментальных значений  $C_p^0$  ППН. Масса исследованного образца ППН –  $1.05 \cdot 10^{-3}$  кг. Усреднение экспериментальных точек  $C_p^0$  проводили в области 10 - 150 К на ЭВМ. Относительное отклонение экспериментальных точек от усредняющей кривой не превышало 0.8% в области 10 - 40 К, 0.6% в интервале 40 - 80 К и 0.16% при 80 - 150 К. В области 150 - 330 К усреднение экспериментальных значений  $C_p^0$  проводили графически. Отклонение точек  $C_p^0$  от усредняющей кривой  $C_p^0 = f(T)$  не превышало 0.8%. Все экспериментальные значения  $C_p^0$  и усредняющие кривые  $C_p^0 = f(T)$  для ППН представлены на рисунке.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рисунка, теплоемкость ППН вначале плавно увеличивается с ростом температуры, а затем в интервале 140 - 190 К наблюдается сравнительно резкое ее увеличение, что вызвано расстекловыванием аморфной части полимера. Температура стеклования  $T_c^0 = 166 \pm 1$  К определена по зависимости  $C_p^0 = f(T)$  методом,

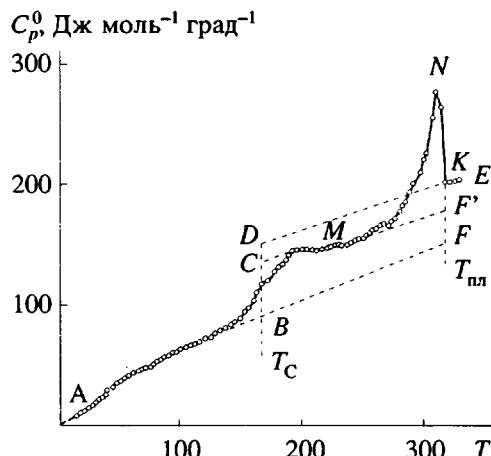


Рис. 1. Теплоемкость полипентаналя:  $ABF$  – кристаллический;  $ABDKE$  – аморфный ( $AB$  – стеклообразный,  $DK$  – высокоэластический,  $KE$  – жидкый);  $ABC$  – частично кристаллический;  $MNK$  – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления.

особенности зависимости  $C_p^0 = f(T)$  полимера обусловлены процессами плавления и рекристаллизации, протекающими обычно при нагревании частично кристаллических полимеров в интервале от температуры стеклования до температур, близких к температуре плавления [6]. Быстрый рост  $C_p^0$  в интервале 270 - 315 К связан с плавлением кристаллов полимера.

#### Термодинамические параметры плавления и степень кристалличности

Степень кристалличности  $\alpha \approx 21\%$  вычисляли по нашим калориметрическим данным по уравнению

$$\alpha = [1 - \Delta C_p^0(\alpha) / \Delta C_p^0(\alpha = 0)] \times 100, \quad (1)$$

где  $C_p^0(\alpha) = 43.5 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ град}^{-1}$  – увеличение теплоемкости при расстекловании аморфной части образца ППН (рис. 1, отрезок  $BC$ );  $C_p^0(\alpha = 0) = 55.3 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ град}^{-1}$  – увеличение теплоемкости при расстекловании полностью аморфного полимера (отрезок  $BD$ ).

Энтальпия плавления определена как разность значений соответствующих интегралов, полученных графическим интегрированием по экспериментальной (точки) и нормальной (штриховые линии) кривым теплоемкости в интервале плавления (рис. 1).  $\Delta H_{\text{пл}}^0(\alpha) = 2.26 \text{ кДж/моль}$ . Пересчет ее на ППН 100%-ной кристалличности по формуле

$$\Delta H_{\text{пл}}^0 = 100 \times [\Delta H_{\text{пл}}^0(\alpha) / \alpha] \quad (2)$$

приводит к величине  $\Delta H_{\text{пл}}^0(\alpha = 100\%) = 10.8 \text{ кДж/моль}$ . За температуру плавления образца ППН приняли  $T_{\text{пл}} = 315 \text{ К}$ , наибольшую в интер-

вале плавления. При этой температуре плавятся наиболее хорошо организованные кристаллы исследуемого полимера. Энтропия плавления  $\Delta S_{\text{пл}}^0 = 34.2 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ град}^{-1}$  вычислена по значениям  $\Delta H_{\text{пл}}^0$  и  $T_{\text{пл}}^0$ .

#### Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций ППН (табл. 1)  $C_p^0 = f(T)$  экстраполировали от 10 К до 0 по функциям теплоемкости Дебая

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T), \quad (3)$$

где  $D$  – символ функции теплоемкости Дебая, а  $n = 1.5$  и  $\theta_D = 62.40 \text{ К}$  – специально подобранные параметры. С указанными параметрами уравнение (3) описывает экспериментальные значения теплоемкости ППН в интервале 10 - 17 К с точностью около 1%. При расчете функций принимали, что при  $T < 10 \text{ К}$  уравнение воспроизводит  $C_p^0$  ППН с той же точностью. Расчеты  $H^0(T) - H^0(0)$  и  $S^0(T)$  выполнены численным интегрированием зависимостей  $C_p^0 = f(T)$  и  $C_p^0 = f(\ln T)$ , а  $G^0(T) - G^0(0)$  – по соответствующим значениям энталпии и энтропии. Функции для ППН в аморфном состоянии ( $\alpha = 0$ ) вычислены по кривой теплоемкости  $ABDKE$ , а кристаллического ( $\alpha = 100$ ) – по кривой  $ABF$  (рис. 1). Соответствующие обоснования экстраполяций и допущений подробно описаны в работах [7 - 9].

По результатам вычисленных функций для ППН в аморфном и кристаллическом состоянии (табл. 1) оценены разность энталпий полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях при  $T = 0 \text{ К}$   $H_c^0(0) - H_k^0(0) = 3.28 \text{ кДж/моль}$ , а также энтропия стеклообразного ППН при той же температуре  $S_c^0(0) = 1.7 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ град}^{-1}$ . Оценки указанных величин выполнены по методике [8].

#### Термодинамические параметры полимеризации

В табл. 2. представлены термодинамические параметры полимеризации ППН, полученные по нашим калориметрическим данным, литературным данным о термодинамических свойствах пентаналя [1] и энталпии полимеризации пентаналя  $\Delta H^0 = -22.6 \text{ кДж/моль}$  при 200 К [2]. Значение  $\Delta H^0$  вычислено по данным о равновесной концентрации мономера при полимеризации его в ТГФ как среднее для интервала 180 - 205 К. При расчетах принимали, что полученное значение равно энталпии полимеризации пентаналя в массе для процесса мономер жидккий  $\rightarrow$  полимер кристаллический. Для других температур энталпии полимеризации вычисляли по формуле Кирхгоффа, используя данные табл. 1 и термоди-

Таблица 1. Термодинамические функции ППН (в расчете на повторяющееся звено  $M = 86.13$ ) при  $p = 101.325$  кПа

$T, K$	$C_p^0$ , Дж моль $^{-1}$ град $^{-1}$	$H^0(T) - H^0(0)$ , кДж/моль	$S^0(T)$ , Дж моль $^{-1}$ град $^{-1}$	$-[G^0(T) - H^0(0)]$ , кДж/моль
Кристаллическое состояние				
5	0.4978	0.0006	0.1497	0.0001
10	3.054	0.0088	1.179	0.0029
20	8.614	0.0677	5.044	0.0332
30	16.50	0.1908	9.928	0.1070
40	26.54	0.4047	16.01	0.2357
50	34.48	0.7116	22.82	0.4296
60	40.99	1.089	29.69	0.6923
80	52.14	2.024	43.06	1.421
100	62.03	3.167	55.77	2.410
120	71.49	4.505	67.95	3.640
140	82.89	6.055	79.87	5.127
160	92.20	7.808	91.56	6.842
180	100.9	9.739	102.9	8.787
200	109.5	11.84	114.0	10.96
220	118.2	14.12	124.8	13.35
240	126.9	16.57	135.5	15.95
260	135.6	19.19	146.0	18.76
280	144.1	21.99	156.4	21.79
298.15	151.6	24.67	165.6	24.71
300	152.3	24.96	166.6	25.02
315	158.3	27.29	174.2	27.57
Жидкое состояние				
315	204.1	38.06	208.4	27.57
320	205.9	39.08	211.6	28.62
330	209.2	41.16	218.0	30.77
Стеклообразное состояние				
5	0.4978	0.0006	1.8	0.0086
10	3.054	0.0088	2.9	0.0199
20	8.614	0.0677	6.7	0.0672
30	16.50	0.1908	11.6	0.1580
40	26.54	0.4047	17.7	0.3036
50	34.48	0.7116	24.5	0.5146
60	40.99	1.089	31.4	0.7943
80	52.14	2.024	44.8	1.557
100	62.03	3.167	57.5	2.580
120	71.49	4.505	69.6	3.852
140	82.89	6.056	81.6	5.364
166	94.84	8.369	96.7	7.684

Таблица 1. Окончание

<i>T, K</i>	$C_p^0$ , Дж моль <sup>-1</sup> град <sup>-1</sup>	$H^0(T) - H^0(0)$ , кДж/моль	$S^0(T)$ , Дж моль <sup>-1</sup> град <sup>-1</sup>	$-[G^0(T) - H^0(0)]$ , кДж/моль
Высокоэластическое состояние				
166	150.1	8.369	96.7	7.684
180	155.4	10.51	109	9.124
200	162.7	13.69	126	11.48
220	169.8	17.01	142	14.15
240	177.0	20.48	157	17.14
260	184.2	24.09	171	20.42
280	191.5	27.85	185	23.98
298.15	198.2	31.39	197	27.45
300	198.8	31.75	199	27.82
315	204.1	34.78	208	30.87

Таблица 2. Термодинамические параметры полимеризации пентаналя в массе при  $p = 101.325$ 

<i>T, K</i>	Физическое состояние мономера и полимера*	$-\Delta H_n^0$ , кДж/моль	$-\Delta S_n^0$ , Дж моль <sup>-1</sup> град <sup>-1</sup>	$-\Delta G_n^0$ , кДж/моль
0	к; к	5.9	0	5.9
	к; с	2.7	-1.7	2.7
50	к; к	6.0	1.5	5.9
	к; с	2.7	-0.2	2.7
100	к; к	6.4	6.5	5.7
	к; с	3.1	4.8	2.6
150	к; к	6.8	10.0	5.3
	к; с	3.5	8.3	2.3
200	ж; к	22.6	92.5	4.1
	ж; в.э.	17.8	81	1.7
250	ж; к	24.9	103	-0.8
	ж; в.э.	17.2	80	-2.7
298.15	ж; к	26.3	108	-5.9
	ж; в.э.	16.3	76	-6.5
330	ж; ж	15.4	74	-8.5

\* к – кристаллическое, с – стеклообразное, в.э. – высокоэластическое состояние, ж – жидкое.

гоффа, используя данные табл. 1 и термодинамические параметры полимера 100%-ной кристалличности. Энтропию полимеризации  $\Delta S_n^0$  рассчитывали по абсолютным значениям энтропий мономера и полимера. Функцию Гиббса процесса  $\Delta G_n^0$  вычисляли по значениям энталпии и энтропии для него при соответствующей температуре.

Из табл. 2 видно, что энталпия и энтропия процесса в изученной области температур отрицательны. Это обуславливает существование верхней предельной температуры полимеризации пентаналя. Оценка ее по точке пересечения графиков  $\Delta H_n^0 = f(T)$  и  $T\Delta S_n^0 = f(T)$  приводит к величинам  $T_B^0 = 243$  К для процесса пентаналь (ж) → ППН (к) и  $T_B^0 = 220$  К для процесса пентаналь (ж) → ППН (в.э.). Процесс самопропагандойной полимеризации пентаналя в полипентаналь термодинамически разрешен, а образующийся полимер устойчив в отношении деполимеризации при температурах ниже  $T_B^0$ . Выше  $T_B^0$  происходит деполимеризация. В процессе работы с ППН мы наблюдали интенсивный процесс его деполимеризации в исходный мономер, который всякий раз начинался при температурах около 330 К.

Видно также (табл. 2), что для одной и той же температуры термодинамические параметры полимеризации существенно зависят от физических состояний мономера и полимера, а также и от температуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев И.А., Петров В.М. Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1984. С. 97.
2. Sumitomo H., Ohsawa S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 13. N. 5. P. 1221.
3. Vogl O. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. N. 10. P. 4573.

# Thermodynamic Properties of Polypentanal and the Process of Its Preparation by the Bulk Polymerization of Pentanal at 0 - 330 K and Standard Pressure

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

*Scientific Research Institute of Chemistry, Lobachevskii Nizhnii Novgorod State University, Pr. Gagarina 23,  
Nizhnii Novgorod, 603600 Russia*

**Abstract** – The heat capacity of polypentanal was studied by adiabatic vacuum calorimetry at 10 - 330 K, and the thermodynamic parameters of the melting and the glass transition of the polymer were evaluated. Using these data, the thermodynamic functions of the polymer at 0 - 330 K were determined. These results, together with the published thermodynamic properties of pentanal and its polymerization enthalpy, were used to calculate the enthalpy, entropy, and Gibbs free energy for the bulk polymerization of pentanal at 0 - 330 K. The upper limiting polymerization temperatures were estimated for crystalline and elastomeric states of the final polymer.