

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕПТАНАЛЯ И ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИГЕПТАНАЛЯ В ОБЛАСТИ 0 - 380 К ПРИ СТАНДАРТНОМ ДАВЛЕНИИ

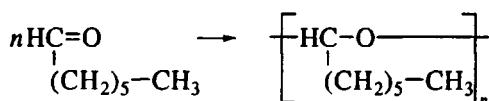
© 1993 г. В. Г. Васильев, Б. В. Лебедев, Н. В. Новоселова

*Научно-исследовательский институт химии при
Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23*
Поступила в редакцию 24.08.92 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре для области 5 - 340 К и в автоматическом дифференциальном калориметре для области 300 - 380 К изучена температурная зависимость теплоемкости полигептаналя; определены термодинамические параметры физических превращений в полимере. По этим данным рассчитаны термодинамические функции полимера для области 0 - 375 К. В дифференциальном автоматическом микрокалориметре измерена энталпия деполимеризации полигептаналя в уксусной кислоте до исходного мономера и энталпия смешения мономера с уксусной кислотой. По результатам калориметрических исследований и литературным данным о термодинамических свойствах гептаналя вычислены энталпия, энтропия и функция Гиббса процесса его полимеризации в массе для области 0 - 380 К и $p = 101.325$ кПа; оценены верхние предельные температуры полимеризации жидкого мономера в кристаллический и высокозластический полимер.

Настоящая работа является продолжением калориметрических исследований термодинамических свойств альдегидов, термодинамических параметров процессов их полимеризации в массе и свойств образующихся полиальдегидов [1 - 3]. Конечной целью этих исследований, кроме получения точных данных о свойствах реагентов и параметрах процессов, является выявление зависимости указанных свойств и параметров от состава и структуры альдегидов и полиальдегидов, их физических состояний и температуры при стандартном давлении.

Гептаналь полимеризуется по схеме



с образованием полигептаналя (ПГП). Термодинамические свойства гептаналя опубликованы в работе [4]. Механизм реакций полимеризации гептаналя и деполимеризации ПГП, а также других альдегидов и полиальдегидов изучены в работах [5, 6]. Процессы плавления и кристаллизации ПГП подробно рассмотрены в работах [7 - 9]. В настоящей работе представлены результаты калориметрических исследований термодинамических свойств ПГП и термодинамических параметров процесса его получения полимеризацией гептаналя.

ИЗУЧЕННЫЙ ОБРАЗЕЦ

ПГП получали полимеризацией гептаналя в растворе пентана в присутствии в качестве инициатора *трет*-бутиллития. Исходный мономер очищали методом вакуумной ректификации. Полимеризацию его проводили при 200 К и нормальном давлении. Методика получения ПГП подробно описана в работе [10]. ПГП, промытый ацетоном и толуолом и высущенный под вакуумом, представлял собой белое твердое вещество, не растворимое в органических растворителях. По данным элементного анализа для ПГП найдено, %: С 73.20; Н 12.40; вычислено, %: С 73.63; Н 12.36. ИК-спектр полимера (прибор "Specord") идентичен опубликованному в работе [10]. Минимальное значение $\bar{M}_n = 3.6 \times 10^3$. По данным рентгеноструктурного анализа (прибор ДРОН-3) полимер при комнатной температуре частично кристалличен. По нашим калориметрическим данным степень кристалличности изученного образца полимера $\alpha \approx 80\%$.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для измерения теплоемкости C_p^0 ПГП в области 5 - 340 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика измерений C_p^0 опубликованы в работах [11, 12]. Там же показано, что калориметр и методика измере-

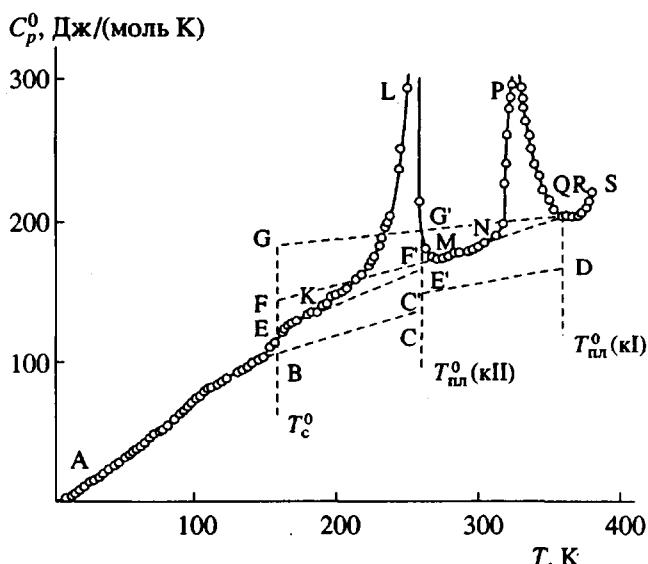


Рис. 1. Теплоемкость полигексаналя: ABC – кристаллы кII ($\alpha_2 = 100\%$) и кI ($\alpha_1 = 100\%$); C'D – кристаллы кI ($\alpha_1 = 100\%$), кII ($\alpha = 0$); AB – стеклообразный, GQ – высокоэластический; QR – жидкий; FF'MNQ – теплоемкость кI ($\alpha_1 = 50\%$) и полимера в высокоэластическом состоянии; EKE' – теплоемкость кристаллов кII ($\alpha_2 = 30\%$), кI ($\alpha_1 = 50\%$) и полимера в высокоэластическом состоянии (20%); FF'MN – теплоемкость кристаллов кI ($\alpha_1 = 50\%$) и полимера в высокоэластическом состоянии; KLM и NPQ – кажущаяся теплоемкость ПГП в интервалах плавления кристаллов кII и кI соответственно.

ний позволяют получать C_p^0 веществ в твердом и жидким состояниях с погрешностью не более 2% при $5 < T < 40$ К и в пределах 0.2% в области 40 - 340 К. Теплоемкость ПГП в области 300 - 380 К измеряли в автоматизированном дифференциальном калориметре, работающем по принципу тройного теплового моста [13, 14]. Этот калориметр позволяет проводить измерения теплоемкости веществ в конденсированном состоянии с погрешностью 1 - 4% в области 130 - 700 К при скорости нагревания от 3.3×10^{-3} до 1.7×10^{-1} град/с.

Для измерения энталпии деполимеризации ПГП использовали дифференциальный автоматический микрокалориметр (ДАК-1-1). Устройство его и методика измерений тепловых эффектов описаны в работах [15, 16]. Минимальная и максимальная измеряемые мощности тепловых эффектов на этом калориметре составляют 10^{-6} и 0.3 Вт.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Масса исследованного образца ПГП равна 3.072×10^{-4} кг. В 18 сериях измерений получено

202 экспериментальных значения C_p^0 полимера. Усреднение экспериментальных точек C_p^0 в области 5 - 150 К проводили на ЭВМ, в области 150 - 380 К – графически. Отклонение точек C_p^0 от усредняющей кривой $C_p^0 = f(T)$ всюду в пределах $\pm 1\%$. Заметим, что режим измерения теплоемкости в динамическом калориметре выбирали таким, чтобы в интервале 300 - 340 К (в указанном интервале C_p^0 измеряли и в адиабатическом и в динамическом калориметрах) получаемые данные совпадали в пределах 1% с результатами измерений в адиабатическом калориметре. В частности, данное условие соблюдалось при скорости нагревания калориметра с веществом 1.7×10^{-2} град/с. В этой связи полагаем, что точность значений теплоемкости, измеренных при более высоких температурах (в области 340 - 380 К) также не хуже 1%. Все экспериментальные значения C_p^0 и усредняющие кривые $C_p^0 = f(T)$ для ПГП представлены на рис. 1.

Видно, что теплоемкость ПГП вначале плавно увеличивается с повышением температуры, а затем, в интервале 140 - 170 К, наблюдается сравнительно резкое увеличение ее, связанное с расстеклованием аморфной части полимера. Температура стеклования $T_c^0 = 157 \pm 1$ К определена по зависимости $C_p^0 = f(T)$ методом, описанным в работе [17]. Быстрый рост теплоемкости и разрыв графика C_p^0-T в интервалах 180 - 270 и 300 - 360 К обусловлен плавлением кристаллов, обозначенных нами как кII и кI соответственно. Резкое увеличение C_p^0 ПГП при температурах выше 375 К вызвано началом термической деструкции полимера – деполимеризацией его до исходного мономера.

Ранее Вогл и сотр. [6], изучая процессы плавления полиальдегидов методом ДТА, обнаружили существование двух температурных интервалов плавления. Первый низкотемпературный интервал плавления они отнесли к плавлению кристаллов кII, образованных боковыми алифатическими заместителями, второй – высокотемпературный – к плавлению кристаллов кI, образованных основными полиэфирными цепями макромолекул.

Нами проведены рентгенографические измерения для частично кристаллического полигексаналя, имеющего также две температуры плавления. На рентгенограммах полигексаналя, измеренных выше его температуры стеклования, но ниже первого превращения, были обнаружены резкие и интенсивные рефлексы при 2.79, 2.23, 3.28, 3.75, 4.13, 4.30, 5.56, 8.22 и 11.9 Å, которые соответствовали кристаллическим образова-

ниям. На рентгенограмме, измеренной при температуре выше первого превращения, но ниже температуры второго, рефлексы 4.13, 4.30 и 11.9 Å отсутствовали, все остальные сохранились без каких-либо изменений. Это, вероятно, указывает на то, что кристаллы кII и кI существуют независимо. Полагаем, что в полигентанале, следующем за полигексаналем в ряду полиальдегидов, картина аналогична.

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

Кристалличность ПГП обусловлена наличием в нем кристаллов кII и кристаллов кI. Общую степень кристалличности мы обозначили как α , а кристалличность, обусловленную кристаллами кII и кI, соответственно α_2 и α_1 . Значения α , α_2 и α_1 оценили по нашим калориметрическим данным, используя уравнение

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

где $\Delta C_p^0(\alpha)$ – увеличение теплоемкости при расстекловании аморфной части полимера со степенью кристалличности α , а $\Delta C_p^0(\alpha = 0)$ – соответственно для полностью аморфного полимера при $\alpha = 0$. Этот метод оценки кристалличности полимеров подробно описан в работе [18]. Найдено: $\Delta C_p^0(\alpha) = 15.3 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (рис. 1, отрезок BE), $\Delta C_p^0(\alpha = 0) = 75.6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (отрезок BG). Подставив эти значения в уравнение (1), получили $\alpha \approx 80\%$. Ясно, что отрезок BF на рис. 1 представляет собой увеличение теплоемкости при расстекловании смеси аморфной части полимера и кристаллов кI $\Delta C_p^0(\alpha_1) = 36.3 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Тогда из уравнения, аналогичного (1), $\alpha_1 = 100 \times [1 - \Delta C_p^0(\alpha_1)/\Delta C_p^0(\alpha = 0)]$, получаем $\alpha_1 = 50\%$. Поскольку $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$, то $\alpha_2 \approx 30\%$. Таким образом, изученный нами образец ПГП содержал 30% кристаллов кII, 50% кристаллов кI и 20% полимера в аморфном состоянии.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ кII И кI

Для определения температуры плавления кристаллов кII в калориметре измерен ряд термодинамически равновесных температур плавления кристаллов кII $T_F^0(\text{kII})$ в зависимости от доли расплава F . В наших опытах F изменялась от 0.2823 до 0.8468. Методика измерений подробно описана в работе [17]. Полученные экспериментальные результаты $T_F^0(\text{kII})$ хорошо описываются уравнением

$$T_F^0(\text{kII}) = T_0^0(\text{kII}) - F^{-1}[T_0^0(\text{kII}) - T_1^0(\text{kII})], \quad (2)$$

где $T_0^0(\text{kII}) = 258.25 \text{ К}$ – термодинамически равновесная температура плавления идеальных кристаллов кII, практически не имеющих дефектов и концевых групп при $F^{-1} = 0$; $T_1^0(\text{kII}) = 255.35 \text{ К}$ – термодинамически равновесная температура плавления кристаллов кII исследованного образца полимера при $F^{-1} = 1$. Различие $T_0^0(\text{kII})$ и $T_1^0(\text{kII})$ обусловлено наличием примесей, дефектов в кристаллах и концевых групп в исследованном образце ПГП.

За температуру плавления кристаллов кI принято значение $T_{n,1}^0(\text{kI}) = 358 \text{ К}$ – наибольшая температура плавления из интервала плавления кристаллов кI. Она соответствует температуре $T_1^0(\text{kI})$, при которой плавятся наиболее хорошо организованные кристаллы кI в исследованном образце ПГП.

ЭНТАЛЬПИИ ПЛАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ кII И кI

Значения энталпий плавления кристаллов кII и кI в изученном образце ПГП вычислили графически как разность интегралов (экспериментальной и нормальной) температурных зависимостей теплоемкости в соответствующих интервалах плавления. Для кристаллов кII: интеграл по кривой KLM (точки) минус интеграл по кривой KE (штриховые линии) на рис. 1; для кристаллов кI – соответственно интегралы по кривым NPQ и NQ. Получили $\Delta H_{n,1}^0(\text{kII}, \alpha_2 = 30\%) = 3.7 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{n,1}^0(\text{kI}, \alpha_1 = 50\%) = 3.0 \text{ кДж/моль}$. Пересчет полученных значений энталпий плавления частично кристаллического полимера на 100%-ную кристалличность по уравнению

$$\Delta H_{n,1}^0(\alpha = 100\%) = \Delta H_{n,1}^0(\alpha)/\alpha \quad (3)$$

для кристаллов кII приводит к значению $\Delta H_{n,1}^0(\text{kII}, \alpha_2 = 100\%) = 12.4 \text{ кДж/моль}$, для кI – к значению $\Delta H_{n,1}^0(\text{kI}, \alpha_1 = 100\%) = 6.0 \text{ кДж/моль}$.

ЭНТРОПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ

Энтропии плавления кристаллов кII и кI вычислены по энталпиям и температурам плавления их по уравнению

$$\Delta S_{n,1}^0(\alpha = 100) = \Delta H_{n,1}^0(\alpha = 100)/T_{n,1}^0. \quad (4)$$

Получили $\Delta S_{n,1}^0(\text{kII}, \alpha_2 = 100) = 48.0 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ и $\Delta S_{n,1}^0(\text{kI}, \alpha_1 = 100) = 16.6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$.

Интересно, что разупорядоченность, вносимая разрушением кристаллов, образованных боковыми

ми заместителями, приблизительно в 3 раза больше, чем при разрушении кристаллов, образованных основными полиэфирными цепями.

ОЦЕНКА СРЕДНЕЧИСЛЕННОЙ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СРЕДНЕЧИСЛЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ИЗУЧЕННОГО ОБРАЗЦА ПОЛИМЕРА

ПГП нерастворим, поэтому определить его молекулярную массу обычными методами не представляется возможным. Однако поскольку нам удалось определить термодинамически равновесные температуры плавления кристаллов кII полимера в идеальном состоянии и для кристаллов кII в исследованном образце, мы предприняли попытку оценки расчета среднечисленной степени полимеризации \bar{P}_n и среднечисленной молекулярной массы \bar{M}_n . Известно, что различие термодинамически равновесных температур плавления идеальных кристаллов полимера и исследованного образца его обусловлено наличием в полимере примесей, дефектов в кристаллах и концевых групп макромолекул, играющих, как показано в работе [18], роль примесей. В случае хорошо очищенных образцов полимеров роль примесей в обычном понимании этого слова в понижении температуры плавления пренебрежимо мала по сравнению с ролью, которую играют в этом случае концевые группы. Если в нашем случае различие $\Delta T_{n,1}^0$ (кII) = T_0^0 (кII) – T_1^0 (кII) = 2.9 принять на счет концевых групп, то из приведенного ниже уравнения можно оценить их концентрацию X_2 :

$$-(1 - X_2) = A \Delta T_{n,1}^0 \text{ (кII)} [1 + B \Delta T_{n,1}^0 \text{ (кII)} + \dots], \quad (5)$$

где $A = \Delta H_{n,1}^0 \text{ (кII)} / R [T_{n,1}^0 \text{ (кII)}]^2 = 0.0223 \text{ К}^{-1}$ и $B = 1/T_{n,1}^0 \text{ (кII)} - \Delta C_p^0 \text{ (кII), } \alpha_2 = 100/2\Delta H_{n,1}^0 \text{ (кII, } \alpha_2 = 100) = 0.0033 \text{ К}^{-1}$. Здесь A и B – первая и вторая криоскопические константы ПГП, а $\Delta C_p^0 \text{ (кII, } \alpha_2 = 100) = 14.3 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ – увеличение теплоемкости при плавлении ПГП, у которого $\alpha_2 = 100\%$. Значение $\Delta C_p^0 \text{ (кII, } \alpha_2 = 100)$ найдено графически (рис. 1, отрезок CC').

Подставив численные значения величин в уравнение (5), получили $X_2 = 0.0632$ мол. доли. Известно, что $\bar{P}_n = 2X_2^{-1}$ и с учетом полученного значения $X_2 \bar{P}_n = 31.6$. Отсюда $\bar{M}_n = 3.6 \times 10^3$. Ясно, что указанная величина существенно занижена из-за того, что общее содержание примесей в исследованном образце полимера принято равным концентрации концевых групп, хотя, строго говоря, это не совсем так. Таким образом,

можно полагать, что найденное значение \bar{M}_n – это лишь минимально возможное значение величины среднечисленной молекулярной массы изученного образца ПГП.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

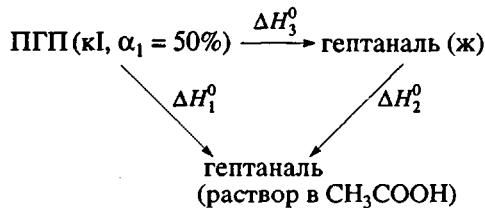
Для расчета термодинамических функций (табл. 1) зависимость $C_p^0 = f(T)$ экстраполировали от 5 К до 0 по функции теплоемкости Дебая $C_p^0 = nD(\theta_D/T)$, где D – символ функции теплоемкости Дебая, а $n = 2$ и $\theta_D = 84.3$ К специально подобранные параметры. С этими значениями параметров указанное уравнение описывает экспериментальные значения C_p^0 в интервале 7–13 К с точностью $\pm 1\%$. При расчёте функций принимали, что при $T < 7$ К уравнение воспроизводит C_p^0 ПГП 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 $G^0(T) - H^0(0)$ – по соответствующим значениям энталпии и энтропии. Функции для ПГП в аморфном состоянии ($\alpha = 0$) вычислены по кривым ABGG'QR, для кристаллического ($\alpha = 100$) – по кривой ABC'D (рис. 1). Здесь кривая ABC – температурная зависимость теплоемкости полимера, в котором $\alpha_2 = 100\%$ и $\alpha_1 = 100\%$, а кривая C'D – температурная зависимость теплоемкости полимера, в котором $\alpha_2 = 0$, а $\alpha_1 = 100\%$. Отрезок CC' соответствует увеличению теплоемкости полимера при полном плавлении в нем кристаллов кII. Точка C' получена, исходя из того, что кристаллизация аморфного полимера в кристаллы кI при $T_{kp}^0 = T_{n,1}^0 \text{ (кII)}$ до степени кристалличности $\alpha_1 = 50\%$ приводит к понижению теплоемкости на 21.3 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ (рис. 1, отрезок G'F'). С учетом того, что понижение теплоемкости полимеров прямо пропорционально степени кристалличности α [19], при кристаллизации ПГП до $\alpha_1 = 100\%$ понижение теплоемкости становится вдвое больше и соответствует отрезку G'C'. Кривая C'D получена исходя из наличия точки C' и характера изменения температурной зависимости теплоемкости полимера в кристаллическом состоянии (рис. 1, кривая ABC).

Соответствующее обоснование экстраполяций и допущений, обычно используемых при расчетах функций полимеров, подробно описано в работах [20, 21]. Результаты расчетов функций (табл. 1) использовали для оценки разности энталпий полимера в стеклообразном и кристаллическом состоянии при $T = 0$ К $H_c^0(0) - H_k^0(0) = 7.86$ кДж/моль, а также энтропии стеклообразного ПГП $S_c^0(0) = 18.9$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$. Расчет чис-

ленных значений величин выполнен методами, опубликованными в работах [22, 23].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Энталпия полимеризации гептаналя в массе вычислена по данным калориметрических измерений энталпии деполимеризации ПГП (кI, $\alpha_1 = 50\%$) в уксусной кислоте и энталпии смешения жидкого гептаналя с уксусной кислотой при 298.15 К и $p = 101.325$ кПа из следующего цикла превращений:



Здесь ΔH_1^0 – энталпия деполимеризации полимера в высокоэластическом состоянии, содержащем 50% кристаллов кI с образованием мономера, растворенного в уксусной кислоте; ΔH_2^0 – энталпия смешения гептаналя с уксусной кислотой; ΔH_3^0 – энталпия деполимеризации полимера (физическое состояние его указано в скобках) в жидкий мономер. Согласно первому началу термодинамики $\Delta H_3^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0$, а энталпия деполимеризации ΔH_3^0 равна по абсолютной величине энталпии полимеризации ΔH_n^0 (кI, $\alpha_1 = 50\%$) и противоположна ей по знаку

$$\Delta H_n^0 (\text{кI, } \alpha_1 = 50\%) = -\Delta H_3^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0. \quad (6)$$

Значение величин ΔH_1^0 и ΔH_2^0 определены из экспериментальных данных (табл. 2). В результате подстановки ΔH_1^0 и ΔH_2^0 в уравнение (6) получили ΔH_n^0 (кI, $\alpha_1 = 50\%) = -35.91$ кДж/моль.

С учетом молярной энталпии плавления кристаллов кI вычислили энталпии полимеризации гептаналя в массе с образованием полимера в кристаллическом кI и высокоэластическом (в.э.) состояниях:

гептаналь (ж) \rightarrow ПГП (к); ΔH_n^0 (ж; к) = $= -38.89$ кДж/моль,

гептаналь (ж) \rightarrow ПГП (в.э.); ΔH_n^0 (ж; в.э.) = $= -32.93$ кДж/моль

при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа. Для других температур энталпии полимеризации вычислены по формуле Кирхгоффа с использованием наших результатов (табл. 1 и 2) и литературных данных о теплоемкости и физических превращениях ГП [4].

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

$T, \text{К}$	$C_p^0, \text{Дж/моль К}$	$H^0(T) - H^0(0), \text{кДж/моль}$	$S^0(T), \text{Дж/(моль К)}$	$-(G^0(T) - H^0(0)), \text{кДж/моль}$
Кристаллы кII ($\alpha_2 = 100$), кI ($\alpha_1 = 100$)				
5	0.2713	0.0003	0.0814	0.0001
10	2.013	0.0053	0.6966	0.0017
20	9.303	0.0599	4.179	0.0237
30	15.81	0.1851	9.166	0.0899
40	23.05	0.3788	14.69	0.2087
60	38.84	0.9961	26.99	0.6231
80	55.01	1.935	40.38	1.295
100	72.98	3.219	54.62	2.244
120	86.32	4.817	69.16	3.482
140	97.50	6.658	83.32	5.008
160	107.0	8.713	97.03	6.812
180	113.8	10.92	110.0	8.884
200	119.8	13.26	122.3	11.21
220	125.2	15.71	134.0	13.77
240	129.8	18.26	145.1	16.57
258.25	134.0	20.67	154.8	19.30
Кристаллы кI ($\alpha_1 = 100$), кII ($\alpha_2 = 0$)				
258.25	148.3	33.06	202.8	19.30
280	152.5	36.34	214.9	23.85
298.15	155.6	39.14	224.6	27.84
320	159.0	42.58	235.8	32.87
340	162.0	45.79	245.5	37.69
358	164.5	48.73	253.9	42.18
Жидкость				
358	201.1	54.69	270.5	42.18
360	201.2	55.09	271.7	42.71
370	202.1	57.10	277.2	45.45
375	202.4	58.12	279.9	46.85
Стеклообразное состояние				
5	0.2713	0.0003	19.0	0.0095
10	2.013	0.0053	19.6	0.1907
20	9.303	0.0599	23.1	0.4017
30	15.81	0.1851	28.1	0.6569
40	23.05	0.3788	33.6	0.9647
60	38.84	0.9961	45.9	1.757
80	55.01	1.935	59.3	2.807
100	72.98	3.219	73.5	4.134
120	86.32	4.817	88.1	5.749
140	97.50	6.657	102.2	7.654
157	106.7	8.392	113.9	9.491
Высокоэластическое состояние				
157	182.3	8.392	113.9	9.491
180	183.9	12.61	138.9	12.41
200	185.7	16.30	158.4	15.38
240	189.3	23.80	192.6	22.43
280	193.1	31.45	222.1	30.73
298.15	195.0	34.97	234.3	34.88
320	197.3	39.25	248.1	40.15
358	201.1	46.83	270.5	50.01

Таблица 2. Данные опытов по определению энталпии деполимеризации ПГП в уксусной кислоте и энталпии смешения гептаналя с уксусной кислотой при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа (количество уксусной кислоты в каждом опыте 2 мл)

Количество деполимеризованного ПГП, в опыте, г	Q_1 , Дж	ΔH_1^0 , кДж/моль	Количество смешивающегося гептаналя, г	Q_2 , Дж	ΔH_2^0 , кДж/моль
0.0372	12.33	37.85	0.0448	1.13	2.89
0.0316	10.74	38.82	0.0370	0.98	3.03
0.0290	10.11	39.79	0.0314	0.78	2.83
$\bar{\Delta H}_1^0 = 38.82$		$\bar{\Delta H}_2^0 = 2.91$			

Таблица 3. Термодинамические параметры полимеризации гептаналя в массе при давлении 101.325 кПа

T , К	Физическое состояние мономера и полимера*	$-\Delta H_n^0$, кДж/моль	$-\Delta S_n^0$, Дж/моль К	$-\Delta G_n^0$, кДж/моль
0	к; кII, кI	18.7	0	18.7
	к; с	8.6	-19	8.6
50	к; кII, кI	19.0	7.5	18.6
	к; с	8.8	-11	8.3
100	к; кII, кI	19.9	25.2	17.9
	к; с	9.8	1.3	10.0
150	к; кII, кI	20.6	26.2	16.7
	к; с	10.5	7.3	11.6
200	к; кII, кI	21.7	32.4	15.2
	к; в.э	8.5	3.7	7.8
250	ж; кII, кI	47.6	145.3	11.3
	ж; в.э	31.4	95	7.6
298.15	ж; кI	38.9	110.8	5.9
	ж; в.э	32.9	101	2.8
350	ж; кI	42.9	123.2	-0.2
	ж; в.э	35.0	107	-2.5
370	ж; ж	36.0	110	-4.7

* к, кI, кII – кристаллы; с – стекло; в.э – высокоэластичное состояние; ж – жидкость.

При измерении тепловых эффектов реакций деполимеризации и расчете энталпии этого процесса полагали, что ПГП полностью деполимеризуется до исходного гептаналя. Полимер не растворим в уксусной кислоте и в исходном моно-

мере. О полной деполимеризации полигептаналя судили по полному исчезновению навески твердого полимера в уксусной кислоте и по прекращению теплопоглощения в процессе проведения опыта (реакция деполимеризации полигептаналя эндотермична).

Энтропия полимеризации ΔS_n^0 рассчитана по абсолютным значениям энтропии мономера и полимера. Функция Гиббса процесса ΔG_n^0 вычислена по значениям энталпии и энтропии при соответствующих температурах.

Энталпия и энтропия процесса полимеризации гептаналя в изученной области температур отрицательны, следовательно, существует верхняя предельная температура, выше которой процесс полимеризации термодинамически запрещен. Оценку ее проводили графически по точке пересечения зависимостей $\Delta H_n^0 = f(T)$ и $T \Delta S_n^0 = f(T)$. Нашли, что для процесса гептаналь (ж) \rightarrow ПГП(к) $T_B^0 = 347$ К, а для процесса гептаналь (ж) \rightarrow ПГП(в.э) $T_B^0 = 325$ К (табл. 3).

Возможность измерения теплоемкости ПГП до температур ~370 К в отсутствие процесса деполимеризации связана с устойчивостью полимера, обусловленной кинетическими факторами. При дальнейшем нагревании начинается процесс деполимеризации полимера до исходного мономера, причем с ростом температуры процесс деполимеризации существенно ускоряется, что приводит к резкому увеличению кажущейся зависимости теплоемкости от температуры (рис. 1, кривая QR).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев В.Г., Стриковский А.Г., Лебедев Б.В. // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб., Горький, 1989. С. 15.
2. Лебедев Б.В., Васильев В.Г., Кипарисова Е.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1070.
3. Васильев В.Г., Лебедев Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 818.
4. Васильев И.А., Петров В.М. Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений. Л., 1984. С. 156.
5. Фурукава Д., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей. М.: Мир, 1965.
6. Kubisa P., Neeld K., Starr J., Vogl O. // Polymer. 1980. V. 21. N. 12. P. 1433.
7. Vogl O. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. N. 10. P. 4633.
8. Negulescu J., Vogl O. // J. Polym. Sci. 1976. V. 14. P. 2415.
9. Wood J., Negulescu J., Vogl O. // J. Macromol. Sci. 1977. V. 11. P. 171.
10. Vogl O. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. N. 10. P. 4591.

11. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
12. Косов В.И., Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л. // Измерительная техника. 1985. № 11. С. 56.
13. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 1620.
14. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Vecher A.A. // Thermo-chim. Acta. 1985. V. 92. P. 379.
15. Кирьянов К.В. // Термодинамика органических соединений. Горький. 1983. С. 58.
16. Кальве Э., Пратт А. Микрокалориметрия. М., 1963.
17. Лебедев Б.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1979.
18. Годовский Ю.К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1975.
19. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров: Учебное пособие. Горький: Изд-во Горьков. ун-та, 1989.
20. Grebavicz J., Ayccock W., Wunderlich B. // Polymer. 1986. V. 27. N. 4. P. 575.
21. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б., Литягов В.Я. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 4. С. 878.
22. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 416.
23. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 239. № 3. С. 641.

The Thermodynamics of Heptanal Polymerization and Polyheptanal in the Temperature Range 0 - 380 K at Normal Pressure

V. G. Vasil'ev, B. V. Lebedev, and N. V. Novoselova

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

Abstract – Temperature dependence of heat capacity of polyheptanal was studied using an adiabatic vacuum calorimeter in the temperature range 5 - 340 K and using an automated differential calorimeter in the temperature range 300 - 380 K. Thermodynamic parameters of physical transformations of the polymer were obtained. Using this data, we calculated the thermodynamic functions of the polymer in the temperature range 0 - 375 K. The enthalpy of complete depolymerization of polyheptanal in acetic acid and the enthalpy of mixing of monomers with acetic acid were measured with an automatic differential calorimeter. Based on the calorimetry measurements and the published data on thermodynamic properties of heptanal, the enthalpy, entropy, and the Gibbs function were calculated for the process of bulk polymerization in the temperature range 0 - 380 K and at $p = 101325$ kPa. The upper limiting temperatures are estimated at which polymerization of liquid monomer yields crystalline and elastic polymers.