

УДК 541.64:536.7

## ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ<sup>1</sup>

© 1997 г. Б. В. Лебедев, В. Г. Васильев

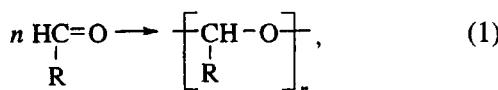
*Научно-исследовательский институт химии при Нижегородском государственном университете  
им. Н.И. Лобачевского  
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23*

Поступила в редакцию 09.10.96 г.  
Принята в печать 05.12.96 г.

По результатам калориметрических исследований термодинамических свойств альдегидов (от этанала до гептаналя), полученных из них полимеров и термодинамических параметров реакций полимеризации в массе в области от 5–10 до 330–370 К при стандартном давлении выявлены закономерности изменения энталпий, энтропий, функций Гиббса и верхних предельных температур полимеризации в зависимости от строения реагентов и их физических состояний и температуры.

### ВВЕДЕНИЕ

Альдегиды полимеризуются в соответствующие полиальдегиды (полиацетали) по схеме [1]



где R – водород или алкильный (в случае алифатических альдегидов) радикал. Известно, что из-за сравнительно небольших значений энталпий полимеризации альдегидов и обычных для подобных процессов энтропий полимеризации [2–4] эти реакции характеризуются сравнительно низкими предельными температурами полимеризации. Значения их обычно близки к комнатным температурам или даже существенно ниже их [5]. С этим связаны сложности практического использования полиальдегидов, так как при температурах, близких к верхней температуре  $T_b$  или выше ее, полимеры термодинамически неустойчивы и при наличии соответствующих кинетических условий более или менее быстро деполимеризуются до исходных мономеров [3–5].

Цель настоящей работы – калориметрическое исследование закономерностей изменения термодинамических параметров реакции (1) (энталпий, энтропий, функций Гиббса и верхних предельных температур) в зависимости от состава и структуры реагентов, их физического состояния и температуры.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-07-89026).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### *Изученные образцы*

Суммарное содержание примесей в исходных альдегидах, найденное по понижению температуры плавления, не превышало нескольких десятых мольных процентов [6]. Полиальдегиды изотактического строения получали полимеризацией альдегидов в пентане под действием *трет*-бутилата лития при 200 К и стандартном давлении. Средние ММ изученных полимеров составляют от нескольких десятков до сотен тысяч. По данным РСА, все образцы полимеров частично кристаллические. По калориметрическим данным, степень их кристалличности равна от 20% для полипентаналя до 80% для полигептаналя.

#### *Аппаратура и методика измерений*

Для измерений температурной зависимости теплоемкости, температур и энталпий физических переходов мономеров и полимеров применяли автоматизированную теплофизическую установку (ТАУ) для области 5–340 К и автоматизированный термоаналитический комплекс (АДКТГМ) для области 250–400 К. Конструкции установок и методики работы описаны в публикациях [7, 8]. Здесь отметим лишь, что аппаратура и методики позволяли получать  $C_p^o$  мономеров и полимеров в интервале 5–40 К с погрешностью около 0.4%, в области 40–340 ~0.2% и в области 340–400 К – от 1.5 до 2.5%.

Энталпии реакций (1) и энталпии растворения альдегидов и полиальдегидов измеряли с помощью дифференциального микрокалориметра ДАК-1-1. Конструкция его и методики измерений описаны в работах [6, 9]. Погрешность измерений не превышает ±2% с вероятным доверительным интервалом 95%.

**Таблица 1.** Энталпии  $\Delta H_{\text{п}}^{\circ}$ , энтропии  $\Delta S_{\text{п}}^{\circ}$ , функции Гиббса  $\Delta G_{\text{п}}^{\circ}$  и верхние предельные температуры полимеризации  $T_{\text{в}}^{\circ}$  альдегидов в массе при  $T = 298.15 \text{ K}$  и  $p = 101.325 \text{ кПа}$ 

Альдегиды	Физическое состояние мономера и полимера	$-\Delta H_{\text{п}}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta S_{\text{п}}^{\circ}$ , Дж/К моль	$-\Delta G_{\text{п}}^{\circ}$ , кДж/моль	$T_{\text{в}}^{\circ}$ , К
Метаналь	к; к	38.9	38.1	27.5	536 (г; ж)
	ж; к	46.4	86.6	20.5	
	г; к	69.8	178	16.7	
	г; ж	62.3	57.3	14.2	
	ж; ж	38.1	70.1	17.3	
Этаналь	ж; к	40	34	30	692 (г; ж)
	ж; в. э	30	2	29	
	г; к	65.6	122	29	
	г; в. э	61.6	89	35	
Пропаналь	ж; к	19.4	85.5	-6.1	225 (ж; к)
	ж; в. э	14.4	71	-6.8	
Бутаналь	ж; ж	20.8	101	-9.2	260 (ж; ж)
Пентаналь	ж; к	26.3	106	-5.9	243 (ж; к)
	ж; в. э	16.3	64	-2.7	
Гексаналь	ж; к	32.8	136	-7.3	248 (ж; к)
Гептаналь	ж; к	38.9	111	5.9	347 (ж; к)
	ж; в. э	32.9	101	2.8	

Примечание. к – кристаллический, в. э. – высокоэластический; ж – жидкий. В скобках около значения  $T_{\text{в}}^{\circ}$  указаны физические состояния мономера и полимера.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соответствующие экспериментальные результаты опубликованы в различных работах: [10, 11] – для метанала и полиметанала, [6, 12] – для этанала и полизетана, [13] – для пропанала и полипропанала, [14, 15] – для бутанала и полибутанала, [16] – для пентанала и полипентанала, [17, 18] – для гексанала и полигексанала, [19] – для гептанала и полигептанала.

Энталпии, энтропии и функции Гиббса полимеризации получены для области 0 – (340–370) К. В табл. 1 приведены значения этих параметров для реакций полимеризации для  $T = 298.15 \text{ K}$ , а также для самых высоких температур, при которых выполнены эксперименты, при стандартном давлении ( $p = 101.325 \text{ кПа}$ ). В табл. 2 в качестве типичного примера изменения термодинамических параметров реакций (1) от температуры и физических состояний реагентов представлены данные, полученные для процесса пентаналь  $\rightleftharpoons$  полипентаналь для области 0–370 К.

### Энталпии полимеризации

Энталпии полимеризации всех рассмотренных альдегидов (табл. 1) отрицательны. В зависимости от состава и структуры исходных мономе-

ров и образующихся полимеров, их физических состояний и температуры при стандартном давлении  $\Delta H_{\text{п}}^{\circ}$  меняется от -1.5 кДж/моль для превращения кристаллического пропанала в стеклообразный полипропаналь при 0 К до -69.8 кДж/моль для превращения газообразного метанала в кристаллический полиметаналь при 298.15 К. С ростом

**Таблица 2.** Термодинамические параметры полимеризации пентанала в массе при стандартном давлении [16]

$T, \text{ К}$	Физическое состояние мономера и полимера	$-\Delta H_{\text{п}}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta S_{\text{п}}^{\circ}$ , Дж/К моль	$-\Delta G_{\text{п}}^{\circ}$ , кДж/моль
0	к; к	5.9	0	5.9
	к; с	2.7	-14	2.7
100	к; к	6.4	6.5	5.7
	к; с	3.1	-7	3.8
200	ж; к	22.6	92.5	4.1
	ж; в. э	17.8	69	4.0
298.15	ж; к	26.3	106	-5.9
	ж; в. э	16.3	64	-2.7
330	ж; ж	15.4	74	-8.5

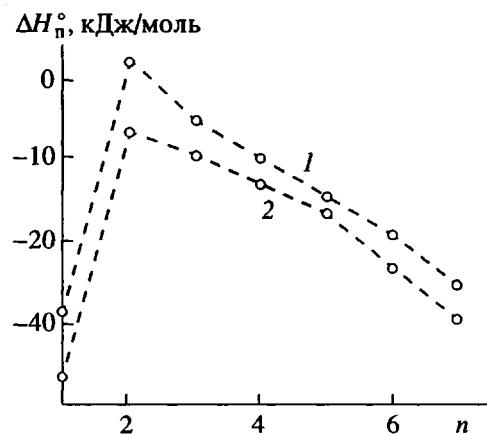
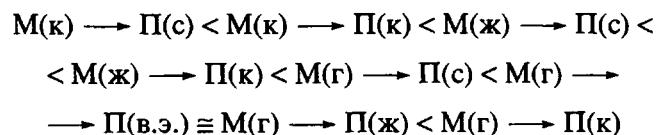


Рис. 1. Изменение энталпии полимеризации альдегидов в зависимости от числа атомов углерода  $n$  в молекуле мономера: 1 —  $M(\text{ж}) \rightarrow \Pi(\text{ж})$  при  $T = 330 \text{ K}$ ; 2 —  $M(\text{ж}) \rightarrow \Pi(\text{к})$  при  $T = 298.15 \text{ K}$ .

температуры абсолютные значения энталпий полимеризации увеличиваются независимо от физических состояний реагентов, что согласно формуле Кирхгоффа является следствием отрицательной разности теплоемкостей полимера и соответствующего мономера в рассматриваемом интервале температур.

Для одного и того же мономера энталпии полимеризации в зависимости от физического состояния реагентов и продуктов, по абсолютной величине располагаются в следующий ряд:



Таким образом, максимальное значение энталпии полимеризации любого из изученных альдегидов относится к процессу превращения газообразного мономера в кристаллический полимер, а минимальное — к процессу превращения кристаллического мономера в стеклообразный полимер. При этом наименьшее из возможных значений  $|\Delta H_p^o|$  относится к  $T = 0 \text{ K}$ , а наибольшее — к наибольшей температуре, при которой исследована полимеризация. Например, для процесса полимеризации пентаналя (табл. 2)  $\Delta H_p^o (\text{k}; \text{c}) = -2.7 \text{ кДж/моль}$  при  $T = 0$  и  $\Delta H_p^o (\text{j}; \text{ж}) = -26.3 \text{ кДж/моль}$  при  $T = 298.15 \text{ K}$ . Эти два значения различаются в  $\sim 10$  раз. Отметим также, что  $\Delta H_p^o$  с ростом температуры изменяется сравнительно медленно, если у реагентов в рассматриваемом интервале температур (табл. 2) не происходят фазовые превращения. При фазовых переходах  $\Delta H_p^o$  изменяется скачкообразно. Например, при плавлении, если оно про-

исходит у мономера,  $\Delta H_p^o$  увеличивается на значение энталпии его плавления и, наоборот, если оно происходит у полимера, то энталпия полимеризации уменьшается соответственно на величину его энталпии плавления (табл. 2).

На рис. 1 показаны зависимости энталпий полимеризации альдегидов от числа атомов углерода  $n$  в молекулах исходных мономеров для процессов  $M(\text{ж}) \rightarrow \Pi(\text{ж})$  при  $T = 330 \text{ K}$  и  $M(\text{ж}) \rightarrow \Pi(\text{k})$  при  $T = 298.15 \text{ K}$ . Зависимости идентичны по форме и очевидно, что между кривыми 1 и 2 можно построить множество кривых, подобных приведенным, причем все они будут соответствовать процессам полимеризации жидкких альдегидов в полиальдегиды разной степени кристалличности.

При переходе от метаналя к этаналя наблюдается резкое уменьшение абсолютного значения энталпии полимеризации, а затем с ростом  $n$  происходит ее систематическое увеличение с учетом знака этой величины. Например, для процессов  $M(\text{ж}) \rightarrow \Pi(\text{ж})$   $\Delta H_p^o (\text{j}; \text{ж})$  для альдегидов  $C_1 - 38.1 \text{ кДж/моль}$ ,  $C_2 - 8.0$ ,  $C_3 - 14.9$ ,  $C_4 - 20.9$ ,  $C_5 - 24.5$ ,  $C_6 - 28.5$  и  $C_7 - 35.0$ . Соответственно разности энталпий полимеризации между последующими и предыдущими величинами в ряду  $C_1-C_7$  составляют:  $30 \text{ кДж/моль}$  у этаналя и формальдегида,  $7 \text{ кДж/моль}$  у пропаналя и этаналя и  $6 \text{ кДж/моль}$  у всех последующих.

Таким образом, получилось, что в ряду альдегидов от  $C_2$  до  $C_7$   $\Delta H_p^o (\text{j}; \text{ж})$  при  $330 \text{ K}$  по абсолютной величине возрастает на  $\sim 6 \text{ кДж/моль}$  при увеличении алкильного заместителя на атомную группу  $-\text{CH}_2-$ . Ранее Лебедев и Рабинович [20] показали, что энталпия полимеризации мономеров, полимеризующихся с раскрытием двойных связей, может быть рассчитана из следующей формулы:

$$\begin{aligned} \Delta H_p^o &= \Delta E_{\text{ат}} + \Delta E_c + \\ &+ \Delta H^o(0) + \Delta[H^o(T) - H^o(0)], \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\Delta E_{\text{ат}}$  — разность средних энергий связей, разрывающихся и образующихся в процессе полимеризации;  $\Delta E_c$  — разность энергий сопряжения атомных связей в мономере и соответствующем полимере;  $\Delta H^o(0)$  — разность энергий межмолекулярных взаимодействий мономера и полимера при  $0 \text{ K}$ ;  $\Delta[H^o(T) - H^o(0)]$  — разность энталпий нагревания мономера и полимера от  $0 \text{ K}$  до  $T$ .

При полимеризации альдегидов разрывается одна связь  $\text{C}=\text{O}$  в мономере и взамен образуются две связи  $\text{C}-\text{O}$  в полимере. Разность энергий этих связей  $\Delta E_{\text{ат}} = -21 \text{ кДж/моль}$  вычислена по схеме, предложенной Сох [3]. Взаимодействие алкильных заместителей со связью  $\text{C}=\text{O}$  в альдегидах приводит к упрочнению этой связи на  $13.6 \text{ кДж/моль}$ ; указанное значение найдено по разности энталпий гидрирования метаналя и этаналя в газообразном

состоянии при  $T = 298.15$  К [21]. В результате происходит снижение  $\Delta H_n^\circ$ , подобно тому, как это имеет место у олефинов [2].

В термодинамике полимеризации олефинов это явление известно как влияние энергии сверхсопряжения на энталпию полимеризации [2]. Для них  $\Delta E_c$  практически постоянная величина, равная 9–10 кДж/моль. Разность энергий межмолекулярного взаимодействия  $\Delta H^\circ(0)$  у альдегидов и полиальдегидов при 0 К вычислена для изученных альдегидов по экспериментальным данным  $\Delta H_n^\circ$ ,  $\Delta E_{at}$ ,  $\Delta E_c$  и  $\Delta[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$  обратным расчетом по уравнению (2). Для этаналя значение ее 5.9 кДж/моль, пропаналя – 6.1, пентаналя – 4.7 и т.д. Среднее значение  $\sim 4.9 \pm 2$  кДж/моль. Видно, что оно так же, как и у олефинов, имеет приблизительно постоянное значение [20]. С учетом того, что  $\Delta E_c$ ,  $\Delta H^\circ(0)$  и  $\Delta E_{at}$  для изученных альдегидов имеют вполне определенные значения, из уравнения (2) получаем, что разность энталпий полимеризации двух соседних альдегидов в их гомологическом ряду представляет собой различие энталпий нагревания метиленовой группы, входящей в состав полимера, и такой же группы, входящей в состав мономера

$$\begin{aligned} \Delta H_{n, C_n}^\circ(T) - \Delta H_{n, C_{n+1}}^\circ(T) &= \\ &= \Delta[H^\circ(T) - H^\circ(0)]_{-\text{CH}_2-}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\Delta H_{n, C_n}^\circ$  и  $\Delta H_{n, C_{n+1}}^\circ$  – энталпии полимеризации альдегидов с числом атомов углерода  $n$  и  $n + 1$  соответственно;  $\Delta[H^\circ(T) - H^\circ(0)]_{-\text{CH}_2-}$  – разность энталпий нагревания групп  $-\text{CH}_2-$  в полимере и мономере (все величины при температуре  $T$ ).

При 330 К для процесса  $M(\text{ж}) \rightarrow \Pi(\text{ж})$  для альдегидов  $C_2$ – $C_7$  указанная разность является постоянной и равной 6 кДж/моль. Выразив из уравнения (3)  $\Delta H_{n, C_{n+1}}^\circ(T)$ , получили для  $T = 330$  К

$$\Delta H_{n, C_{n+1}}^\circ(T) = \Delta H_{n, C_n}^\circ - 6 \text{ кДж/моль} \quad (4)$$

Так как  $\Delta H_{n, C_n}^\circ < 0$ , с ростом  $n$  численное значение энталпии полимеризации увеличивается, оставаясь отрицательным, что соответствует зависимости  $\Delta H_n^\circ$  от  $n$  (рис. 1). Поскольку получилось, что разность  $\Delta H_{n, C_{n+1}}^\circ - \Delta H_{n, C_n}^\circ$  при 330 К имеет постоянное значение для всего рассмотренного ряда альдегидов, это означает, что энталпии нагревания групп  $-\text{CH}_2-$  в мономере и полимере – аддитивные величины.

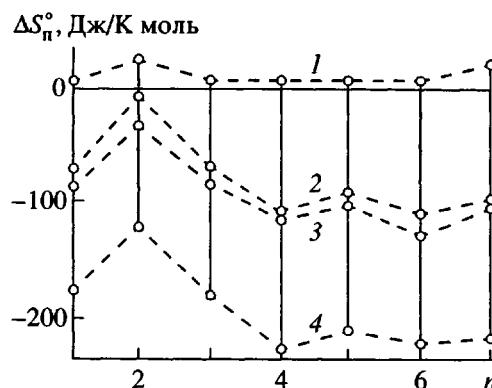


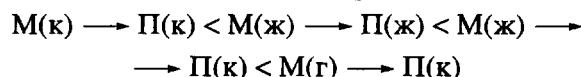
Рис. 2. Изменение энтропии полимеризации альдегидов между 0 и 298 К в зависимости от числа атомов углерода  $n$  в молекуле мономера: 1 –  $M(k) \rightarrow \Pi(c)$  при 0 К; 2 –  $M(j) \rightarrow \Pi(j)$ ; 3 –  $M(j) \rightarrow \Pi(k)$ ; 4 –  $M(g) \rightarrow \Pi(k)$  при 298 К.

### Энтропии полимеризации

При изменении температуры от 0 до (330–400) К при стандартном давлении энтропии полимеризации принимают как положительные, так и отрицательные значения (рис. 2).

Положительные значения наблюдаются только в случае полимеризации альдегидов в кристаллическом состоянии в стеклообразные полиальдегиды при температурах, близких к 0 К (рис. 2, кривая 1). Это происходит потому, что при 0 К полимеры в стеклообразном состоянии имеют нулевую энтропию  $S^\circ(0) > 0$ , в то время как кристаллические полимеры в соответствии с третьим началом термодинамики имеют  $S^\circ(0) = 0$ . Во всех других случаях энтропия полимеризации исходных альдегидов (независимо от их физического состояния) в полиальдегиды в кристаллическом, частично кристаллическом или аморфном состояниях отрицательна, что соответствует известному правилу об убытке энтропии в реакциях присоединения.

Влияние физического состояния реагентов на энтропии полимеризации приводят к тому, что процессы полимеризации по значениям  $|\Delta S_n^\circ(T)|$  располагаются в следующий ряд:



Характер зависимости энтропии полимеризации при переходе от метаналя к гептаналя ( $\Delta S_n^\circ$  от  $n$ ) для всех рассмотренных процессов практически одинаков (рис. 2, кривые 1–4). При переходе от метаналя к этаналя  $\Delta S_n^\circ$  возрастает, а затем сравнительно быстро убывает при переходе к пропаналяю, далее наблюдается известный эффект четности: в ряду  $C_3$ – $C_7$  для нечетных членов энтропии полимеризации больше, для четных – меньше.

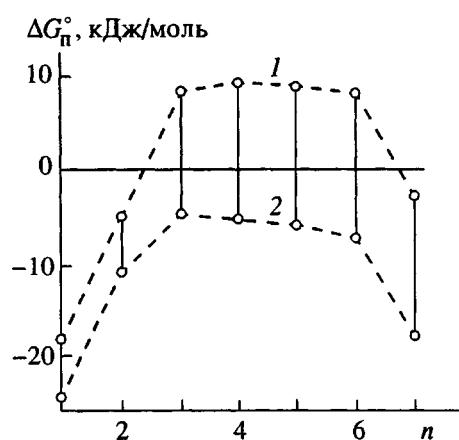


Рис. 3. Изменение функции Гиббса полимеризации альдегидов между 0 и 298 К в зависимости от числа атомов углерода  $n$  в молекуле мономера: 1 —  $M(j) \rightarrow P(j)$  при 298 К; 2 —  $M(k) \rightarrow P(k)$  при 0 К.

Кроме того, в этом ряду нет тенденции к систематическому увеличению или уменьшению  $\Delta S_n^o$  с ростом  $n$ . Интересно, что эффект четности одинаково хорошо выражен для полимеризации альдегидов в жидком и газообразном состояниях в жидкие или кристаллические полиальдегиды (кривые 2, 3 и 4).

Отрезки между кривыми 1 и 4 для  $n$  от 1 до 7 — это интервалы изменения энтропия полимеризации при изменении физических состояний реагентов и температуры при стандартном давлении. Такой интервал минимален для этаналя (150 кДж/К моль) и имеет наибольшее значение для гептаналя (240 кДж/К моль). Для нечетных членов ряда  $C_1-C_7$  значения  $\Delta(\Delta S_n^o)$  описываются уравнением  $\Delta(\Delta S_n^o) = 180 + 10n$ , означающим, что с ростом длины алкильных заместителей в альдегидах с нечетным числом атомов углерода увеличивается интервал изменения  $\Delta S_n^o$ .

#### Функции Гиббса полимеризации

Энергии Гиббса  $\Delta G_n^o$  полимеризации изученных альдегидов вычислены по энталпиям и энтропиям полимеризации для области температур от 0 до (330–370) К при  $p = 101.325$  кПа. Так как обычно  $\Delta H_n^o < 0$  и  $\Delta S_n^o < 0$ , то наибольшее значение  $\Delta G_n^o$  соответствует температуре верхнего предела экспериментальных исследований термодинамических свойств реагентов, а наименьшее — 0 К. В этом ряду от метаналя к гептаналю  $\Delta G_n^o$  изменяется от −27 кДж/моль в процессе

$M(k) \rightarrow P(k)$  при 0 К до 13 кДж/моль для гексаналя в процессе  $M(j) \rightarrow P(k)$  при 240 К. На рис. 3 значения  $\Delta G_n^o$  приведены для процессов  $M(k) \rightarrow P(k)$  при 0 К и  $M(j) \rightarrow P(j)$  при 298 К. Отрезки между кривыми 1 и 2 включают все возможные значения функции Гиббса для всех изученных процессов независимо от физического состояния реагентов, продуктов и температуры. Видно, что для метаналя, этаналя и гептаналя  $\Delta G_n^o$  всюду отрицательна, для других альдегидов (пропаналя, бутаналя, пентаналя, гексаналя) она принимает как отрицательные, так и положительные значения.

Принципиально важно, что для всех изученных альдегидов имеются физические условия (температура и физическое состояние реагентов при стандартном давлении), позволяющие проводить их самопроизвольную полимеризацию с регулируемым термодинамически равновесным выходом полимеров. При  $\Delta G_n^o < 0$  полимеризация альдегидов термодинамически разрешена, а образующиеся полимеры термодинамически устойчивы в отношении деполимеризации. При  $\Delta G_n^o > 0$  полимеры термодинамически неустойчивы и более или менее быстро деполимеризуются до исходных мономеров, что наблюдалось нами в экспериментах по полимеризации, например, пропаналя, бутаналя и других альдегидов [6].

Отметим, что несмотря на широкое варьирование значений функций Гиббса альдегидов  $C_3-C_7$  (рис. 3, отрезки между кривыми 1 и 2), разность  $\Delta G_n^o$  в процессах  $M(j) \rightarrow P(j)$  при 298 К и  $M(k) \rightarrow P(k)$  при 0 К для каждого альдегида остается практически постоянной и составляет  $14 \pm 1$  кДж/моль. Это обусловлено, конечно, сложным комплексом причин, связанных с регулярным изменением состава и структуры альдегидов (увеличением размера алкильного заместителя на группу  $\text{CH}_2$  при переходе от одного альдегида к другому в гомологическом ряду).

#### Предельные температуры

Поскольку полимеризация всех изученных альдегидов сопровождается снижением энタルпии и энтропии, они имеют верхние предельные температуры полимеризации. Это связано с более быстрым ростом энтропийного фактора  $T\Delta S_n^o$  с повышением температуры по сравнению с увеличением энталпий процессов (1). При верхней предельной температуре  $\Delta H_n^o$  и  $T\Delta S_n^o$  одинаковы, поэтому при  $T_b^\circ$  величина  $\Delta G_n^o = 0$ .

Для всех изученных альдегидов значения  $T_b^\circ$  получены практически по пересечению зависимостей

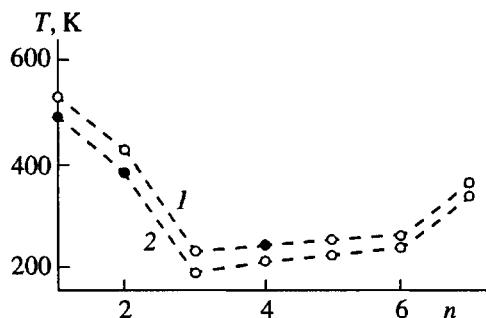


Рис. 4. Верхние предельные температуры полимеризации альдегидов в массе при стандартном давлении: 1 – для процесса  $M(j) \rightarrow P(k)$ ; 2 –  $M(j) \rightarrow P(j)$ . Предельная температура полимеризации формальдегида ( $n = 1$ ) – расчетная величина и не может быть практически реализована.

$\Delta H_n^o - T$  и  $T\Delta S_n^o - T$  для процессов  $M(j) \rightarrow P(j)$  и  $M(j) \rightarrow P(k)$ . Характер изменения  $T_b^o$  при переходе от метаналя к гептаналя для обоих рассмотренных процессов одинаков (рис. 4). Для процессов  $M(j) \rightarrow P(j)$   $T_b^o$  на ~20–30 К ниже, чем для процессов  $M(j) \rightarrow P(k)$ . Верхняя предельная температура реакций вначале резко уменьшается от метаналя (536 К) к этаналю и пропаналю (225 К) для процессов  $M(j) \rightarrow P(k)$ , а затем увеличивается до 248 К у гексаналя и до 347 К у гептаналя.

Принципиальная важность результатов, представленных на рис. 4, состоит в том, что кривые 1 и 2 разграничивают две области температуры:  $T < T_b^o$  (область под кривыми 1 и 2) и  $T > T_b^o$  (область над кривыми 1 и 2). Все альдегиды от  $C_1$  до  $C_7$  самоизвестно полимеризуются при температурах, лежащих под кривыми 1 и 2, а полимеры, образующиеся при этих температурах, устойчивы относительно деполимеризации в исходные мономеры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa J., Saegusa T. Polymerization of Aldehydes and Oxides. New York; London; Sydney: Wiley, 1963.

2. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеризации. Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 1989. С. 98.
3. Sawada H. Thermodynamics of Polymerization. New York; Basel: Marsel Dekker, 1978.
4. Берлин А.А., Вольфсон С.А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973. С. 144.
5. Kubisa P., Neeld K., Starr J., Vogl O. // Polymer. 1980. V. 21. P. 1433.
6. Васильев В.Г. Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород: Нижегородский технический ун-т, 1994.
7. Косов В.И., Мальшиев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.А., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
8. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Vecher A.A. // Thermochim. Acta. 1985. V. 92. P. 379.
9. Лебедев Б.В., Кулагина Т.Г., Смирнова Н.Н., Кипарисова Е.Г., Новоселова Н.Н. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 581.
10. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Олейник Е.Ф., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 2. С. 473.
11. Берлин А.А., Богданова К.А., Ракова Т.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 643.
12. Лебедев Б.В., Васильев В.Г., Кипарисова Е.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1070.
13. Lebedev D.V., Vasil'yev V.G., Novosyolova N.V. // J. Thermal. Anal. 1992. V. 38. P. 1298.
14. Васильев В.Г., Стриковский А.Г., Лебедев Б.В. // Термодинамика органических соединений / Межвуз. сб. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1989. С. 13.
15. Васильев В.Г., Лебедев Б.В. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 11. С. 2415.
16. Васильев В.Г., Лебедев Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 5.
17. Васильев В.Г., Быкова Т.А., Лебедев Б.В. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 51.
18. Lebedev B.V., Vasil'yev V.G., Novosyolova N.V. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 6. S. 739.
19. Васильев В.Г., Лебедев Б.В., Новоселова Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 621.
20. Лебедев Б.В. Дис. ... канд. хим. наук. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1967.
21. Waywell D.R. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1970. V. 11. № 1. P. 76.

## Thermodynamics of Polymerization of Aliphatic Aldehydes

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

Research Institute of Chemistry, Nizhnii Novgorod State University,  
pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

On the basis of the calorimetric data on the thermodynamic properties of aldehydes (from ethanal to heptanal), their polymers, and the thermodynamic parameters of bulk polymerizations of these monomers in the temperature range from 5–10 to 330–370 K and at standard pressure, the variations in the enthalpies, entropies, the Gibbs functions, and the upper limiting polymerization temperatures as the functions of the structure of the reagents and their physical states and temperature were established.