

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО РЕГУЛЯРНО ЧЕРЕДУЮЩЕГОСЯ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА В ОБЛАСТИ 0–520 К

© 2010 г. *Н.Н. Смирнова¹, Л.В. Никищенкова¹, Л.Я. Цветкова¹, Г.Н. Черноруков¹,
Г.П. Белов², О.Н. Голодков²*

¹НИИ химии Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского
²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московской обл.

smirmova@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 10.06.2010

Методами адиабатической и динамической калориметрии исследованы теплоемкость, температуры и энтальпии физических превращений низкомолекулярного регулярно чередующегося сополимера этилена и монооксида углерода в области 6–530 К. Калориметрически измерена его энергия сгорания при 298.15 К. Вычислены термодинамические функции для области 0–520 К и термодинамические характеристики образования сополимера из простых веществ при $T = 298.15$ К и $p^{\circ} = 0.1$ МПа. Рассчитаны термодинамические параметры его синтеза при стандартном давлении для области 0–500 К. Полученные результаты сопоставлены с аналогичными данными для высокомолекулярного регулярно чередующегося сополимера этилена и СО.

Ключевые слова: низкомолекулярный сополимер этилена с СО, термодинамические функции, параметры сополимеризации, зависимость от молекулярной массы.

Введение

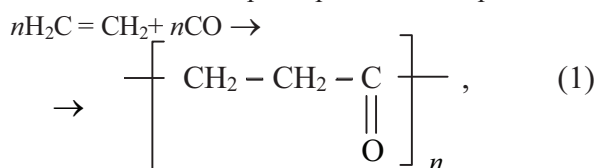
Ранее нами опубликованы результаты калориметрических исследований термодинамических свойств регулярно чередующихся сополимеров монооксида углерода с этиленом, пропиленом, стиролом, *эндо*-дициклопентадиеном, норборнадиеном (*кето-экзо-цис*-структуры), бицикло[2,2,1]-гепта-2,5-диеном, а также термодинамические характеристики реакций их получения для области 0–500 К [1–6]. Указанные поликетоны вызывают большой научный и практический интерес [7, 8]. Основные исследования направлены на разработку и усовершенствование технологий их синтеза и на изучение особенностей физико-химических свойств сополимеров с целью расширения области их применения. С этой точки зрения исследование влияния молекулярной массы образцов поликетонов на их термодинамические свойства представляется исключительно важным.

Как упомянуто выше, ранее экспериментально получены температурная зависимость теплоемкости высокомолекулярного (характеристическая вязкость $[\eta] = 3.0$ дл/г, $M_w = 114000$) регулярно чередующегося сополимера СО–этилен (СОЭ), характеристики физических превращений, энергия его сгорания при 298.15 К. На основании этих данных рассчитаны стандартные термодинамические функции сополи-

мера для области от $T \rightarrow 0$ до 507 К, термодинамические параметры процесса его получения в рассматриваемой температурной области [1].

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение термодинамических свойств низкомолекулярного регулярно чередующегося сополимера этилена и монооксида углерода (НМСОЭ) в области 6–530 К: исследование температурной зависимости теплоемкости, выявление физических превращений в сополимере при его нагревании и охлаждении в указанной области температуры, изучение их температур и энтальпий; определение энергии сгорания сополимера. Расчет по полученным данным термодинамических функций $C_p^{\circ}(T)$,

$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T)$, $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$; вычисление энтальпии, энтропии и функции Гиббса образования сополимера из простых веществ в их стандартных состояниях при $T = 298.15$ К и стандартном давлении; расчет термодинамических параметров сополимеризации



сопоставление полученных результатов с аналогичными данными для высокомолекулярного СОЭ [1].

Экспериментальная часть

Исследуемый образец НМСОЭ был синтезирован в Институте проблем химической физики РАН по методике, описанной в работе [9]. Найдено (%): С, 64.27; Н, 7.19. Вычислено (%): С, 63.98; Н, 7.11. Молекулярная масса ($M_w = 1200$) рассчитана по формуле Марка–Куна–Хаувинка по значению характеристической вязкости $[\eta] = 0.09$ дл/г, определенному вискозиметрически в *m*-крезоле при 303 К. Строение сополимера подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии. По данным калориметрических измерений, на кривой $C_p^o = f(T)$ отсутствуют признаки расстеклования аморфной части сополимера, что характерно для полимеров со степенью кристалличности, близкой к 100%. Поэтому во всех расчетах и оценках величин принимали, что НМСОЭ, как и высокомолекулярный СОЭ [1], полностью кристаллический.

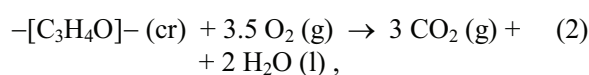
Для изучения температурной зависимости теплоемкости, температур и энтальпий физических превращений в области 6–350 К использовали адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный в АОЗТ «Термис» (Менделеево Московской обл.). Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным ранее [10]. По результатам калибровки и поверки калориметра установлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах не превышает $\pm 2\%$, она уменьшается до $\pm 0.4\%$ при повышении температуры до 40 К и до 0.2% в области 40–350 К. Для определения C_p^o в области 300–530 К использовали термоаналитический комплекс АДКТТМ – динамический калориметр, работающий по принципу тройного теплового моста [11]. Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости стандартных образцов синтетического корунда, меди особой чистоты, а также температур и энтальпий плавления эталонных образцов индия, олова и свинца. В результате установили, что аппаратура позволяет проводить измерения C_p^o веществ в этом интервале температур с погрешностью $\pm(1.5–2)\%$, температур физических превращений с погрешностью не более ± 0.5 К и энтальпий переходов $\pm 1\%$.

Масса образца, исследуемого в адиабатическом вакуумном калориметре, составляла 0.1778 г, а в динамическом – 0.1588 г. В обоих калориметрах теплоемкость образцов состав-

ляла 25–40% от суммарной теплоемкости калориметрических ампул с веществом. Сглаживание экспериментальных точек C_p^o проводили с помощью степенных и полулогарифмических полиномов по специальным компьютерным программам так, чтобы среднеквадратичное отклонение их от сглаженной кривой $C_p^o = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости.

Энергию сгорания НМСОЭ при 298.15 К определяли в калориметре марки В-08 с изотермической оболочкой и статической бомбой, усовершенствованном в НИИ химии Нижегородского госуниверситета. Конструкция калориметра, существо усовершенствования, методика эксперимента, результаты калибровок и поверок приведены в работе [12]. При поверке калориметра по сжиганию эталонной янтарной кислоты получено значение энтальпии сгорания ее, соответствующее паспортным данным с погрешностью 0.017%.

Образцы кристаллического НМСОЭ массой 0.1330–1501 г сжигали в смеси с бензойной кислотой в соотношении 1:3 (энергия сгорания $\Delta_c U^o$ бензойной кислоты = -26454.4 Дж/г). Все операции с сополимером при подготовке опытов по сжиганию проводили на воздухе. Энергию сгорания измерили в пяти опытах. Отношения масс CO_2 , найденных в продуктах сгорания и вычисленных по уравнению реакции полного окисления сополимера кислородом, составляли (99.5–99.8)%. В последующих расчетах полагали, что сгорание было полным и соответствовало уравнению:



в скобках указаны физические состояния исходного соединения и продуктов сгорания (cr – кристаллическое, g – газообразное, l – жидкое).

При расчете энергии сгорания в условиях калориметрической бомбы $\Delta_c U$ вносили обычные термодинамические поправки: на сгорание вспомогательного вещества, хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества, образование раствора HNO_3 .

На основе полученного значения $\Delta_c U$ рассчитали энергию сгорания НМСОЭ при стандартном давлении $\Delta_c U^o$. Последнюю, в свою очередь, использовали для вычисления стандартной энтальпии сгорания, которая оказалась равной $\Delta_c H^o(298.15, cr) = -1517.1 \pm 0.3$ кДж/моль.

Обсуждение полученных результатов

Теплоемкость и термодинамические параметры перехода $crII \rightarrow crI$ и плавления

На рисунке приведены экспериментальные точки и сглаженная кривая $C_p^0 = f(T)$ для НМСОЭ. При нагревании образца в интервале 6–340 К его C_p^0 плавно возрастает с повышением температуры. В области 90–220 К теплоемкость НМСОЭ является линейной функцией температуры, что характерно для полимеров цепочечного строения, в том числе изученных ранее поликетонов [1–6]. В интервале температур 350–410 К, как и в случае высокомолекулярного СОЭ в интервале 330–460 К [1], зависимость C_p^0 от T проявляется в форме «горба» (описываемого участком кривой BCD), природу которого также можно объяснить переходом одной кристаллической формы в другую (кристаллов α -формы ($crII$) в кристаллы β -формы (crI) [1]). Дальнейшее нагревание НМСОЭ приводило к резкому увеличению теплоемкости (участок кривой FE), обусловленному начинающимся плавлением кристаллов crI . По завершении плавления происходило термическое разложение НМСОЭ, сопровождающееся экзотермическим эффектом и связанным с ним резким уменьшением кажущейся теплоемкости сополимера (участок NM). За температуру, соответствующую началу термической деструкции сополимера, была принята

$T_{decomp}^0 = 528$ К. Нагревание выше этой температуры приводило к уменьшению массы образца сополимера. При остановке нагревания калориметра с веществом при температуре, лежащей в интервале между температурами конца превращения $crII \rightarrow crI$ и начала плавления кристаллов crI , и последующем охлаждении калориметра до $T < T_{crII \rightarrow crI}^0$, измерения C_p^0 показали, что она описывалась кривой BLD, переход $crII \rightarrow crI$ не воспроизводился. Теплоемкости кристаллов $crII$ и crI при $T < T_{crII \rightarrow crI}^0$ совпадали в пределах погрешности измерений.

За температуру превращения $T_{crII \rightarrow crI}^0$ НМСОЭ была принята температура 387 К, соответствующая максимуму кажущейся теплоемкости в интервале перехода $crII \rightarrow crI$ ($C_p^0 = 187$ Дж/(К·моль)).

Плавление кристаллов crI происходило в широком интервале температур 470–528 К. Определенные по подробно описанной в работе [13] методике термодинамические параметры плавления НМСОЭ, вместе с таковыми для высокомолекулярного СОЭ, приведены в табл. 1.

Если сравнивать полученные нами термодинамические параметры плавления НМСОЭ и СОЭ [1] при одинаковой скорости нагрева (1.5 К/мин), то значения и температуры, и энтальпии, и энтропии плавления совпадают в преде-

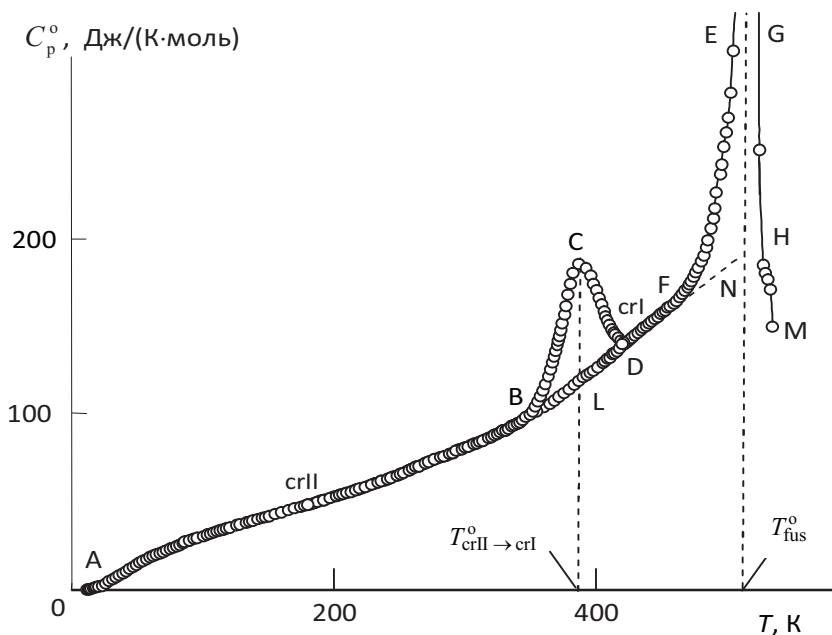


Рис. Температурная зависимость теплоемкости НМСОЭ: АВ – кристаллы $crII$, BCD – смесь кристаллов $crII$ и crI , ABLDFN – кристаллы crI , FEFGH – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллов crI , HM – кажущаяся теплоемкость, связанная с началом термической деструкции сополимера

Таблица 1

Термодинамические характеристики плавления чередующегося сополимера этилена с монооксидом углерода (в расчете на моль повторяющегося звена полимера; $M = 56.064$ г/моль)

Сополимер	T_{fus}° , К	$\Delta_{\text{fus}} H^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta_{\text{fus}} S^{\circ}$, Дж/(К·моль)	Ссылка
НМСОЭ	521	7.66	14.7	*
СОЭ	507	7.79	15.4	1
СОЭ	517	7.49	14.5	14
СОЭ	519	6.72	12.9	15

* Данная работа.

лах экспериментальных погрешностей, т.е. для данного сополимера различие в молекулярной массе практически не сказывается на термодинамических характеристиках плавления. Однако оно заметно на низкотемпературной теплоемкости: в интервале 6–100 К различие в C_p° НМСОЭ и СОЭ убывает от 7 до 1%.

Термодинамические функции

Необходимые для расчета стандартных термодинамических функций значения теплоемкости НМСОЭ в области от 0 К до температуры начала измерений получали экстраполяцией зависимости $C_p^{\circ} = f(T)$ по уравнению

$$C_p^{\circ} = nD(\theta_D/T), \quad (3)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, $n = 2$ и $\theta_D = 102.2$ – специально подобранные параметры, с которыми уравнение (3) описывает экспериментальные значения C_p° в интервале 7–13 К с погрешностью $\pm 0.9\%$. При расчете термодинамических функций (табл. 2) по известным методикам [13] принимали, что при $T < 7$ К это уравнение воспроизводит значения C_p° с той же погрешностью.

Стандартные термодинамические характеристики образования при 298.15 К

Полученное значение $\Delta_c H^{\circ}$ использовали при вычислении энтальпии образования НМСОЭ ($\Delta_f H^{\circ} = -235.1 \pm 1.0$ кДж/моль). При расчете энтропии образования НМСОЭ ($\Delta_f S^{\circ} = -297.9 \pm 1.2$ Дж/(К·моль)), как и в случае высокомолекулярного СОЭ [1], принято условие, что нулевая энтропия $S^{\circ}(0)$ кристаллического сополимера пренебрежимо мала [16]. Функция Гиббса обра-

зования $\Delta_f G^{\circ} = -146.3 \pm 1.3$ кДж/моль вычислена по значениям $\Delta_f H^{\circ}$ и $\Delta_f S^{\circ}$. Полученные величины соответствуют процессу $3 \text{ C (gr)} + 2 \text{ H}_2 \text{ (g)} + 0.5 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow -[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}]\text{(cr)}$, (4) где gr – графит.

Необходимые для расчетов значения стандартных термодинамических свойств реагентов взяты из справочника [17].

Значения $\Delta_f S^{\circ}$ СОЭ и НМСОЭ (-296.6 ± 0.5 и -297.9 ± 1.2 Дж/(К·моль) соответственно) совпадают в пределах погрешности их определения, а значения $\Delta_f H^{\circ}$ (-154.8 ± 1.2 и -235.1 ± 1.0 кДж/моль соответственно) существенно различаются.

Стандартные термодинамические характеристики синтеза НМСОЭ

Стандартные энтальпии $\Delta_{\text{cop}} H^{\circ}(T)$, энтропии $\Delta_{\text{cop}} S^{\circ}(T)$ и функции Гиббса $\Delta_{\text{cop}} G^{\circ}(T)$ сополимеризации, приведенные в табл. 3, рассчитаны по известным методикам [13] для области 0–500 К.

Стандартные энтальпии образования этилена и СО, температурные зависимости теплоемкости, температуры и термодинамические характеристики физических превращений взяты, соответственно, из работ [18, 19] и [20, 21]. Абсолютные энтропии этилена и СО взяты из работ [18–21], НМСОЭ – из табл. 2, значением $S^{\circ}(0)$ кристаллического сополимера пренебрегали.

Как следует из табл. 3, процесс сополимеризации СО с этиленом с образованием НМСОЭ имеет верхнюю предельную температуру T_{ceil}° ; определение ее графически по пересечению зависимостей $\Delta_{\text{cop}} H^{\circ}(T) = f(T)$ и $T \Delta_{\text{cop}} S^{\circ}(T) = f(T)$ приводит к значению 552 К. При $T < T_{\text{ceil}}^{\circ}$ значе-

Таблица 2

Термодинамические функции кристаллического НМСОЭ в расчете на моль повторяющегося мономерного звена сополимера; $M = 56.064$ г/моль, $p^0 = 0.1$ МПа

T, K	$C_p^0(T)$, Дж/(К·моль)	$H^0(T) - H^0(0)$, кДж/моль	$S^0(T)$, Дж/(К·моль)	$-[G^0(T) - H^0(0)]$, кДж/моль
Кристаллы crII				
5	0.0933	0.00012	0.0311	0.000039
10	0.738	0.00190	0.249	0.000590
15	2.072	0.008710	0.7809	0.003056
20	3.922	0.02351	1.622	0.008938
30	8.086	0.08310	3.982	0.03634
40	12.60	0.1864	6.921	0.09047
50	17.01	0.3348	10.21	0.1759
100	31.58	1.602	27.19	1.117
150	43.60	3.507	42.48	2.865
200	54.72	5.960	56.52	5.343
250	67.20	9.002	70.04	8.508
298.15	81.24	12.56	83.03	12.19
330	91.68	15.31	91.78	14.98
Смесь кристаллов crII и crI				
350	100.6	17.23	97.42	16.87
400	149	24.3	116	22.2
410	135	25.7	120	23.4
Кристаллы crI				
460	168	33.3	137	29.8
500	194	40.5	152	35.6
521	207	44.8	160	38.8

Таблица 3

Термодинамические характеристики синтеза НМСОЭ в области от $T \rightarrow 0$ до 500 К; реакция в массе, $p^0 = 0.1$ МПа

T, K	Физическое состояние реагентов			$-\Delta_{\text{сop}} H^0$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{сop}} S^0$, Дж/(К·моль)	$-\Delta_{\text{сop}} G^0$, кДж/моль
	C_2H_4	CO	$-[C_3H_4O]-$			
0	cr	cr	crII	143	0	143
100	cr	g	crII	156	182	137
200	g	g	crII	177	326	112
298.15	g	g	crII	177	326	790
300	g	g	crII	177	327	79
400	g	g	crII+crI	173	316	46
500	g	g	crI	166	300	16

ния стандартной функции Гиббса сополимеризации $\Delta_{\text{сop}} G^0$ отрицательны, процесс термодинамически разрешен и при $T < 300$ К практически полностью сдвинут в сторону образования сополимера.

В работе [1] для СОЭ приведено значение $T_{\text{ceil}}^0 = 292$ К.

Таким образом, полученные результаты показывают, что молекулярная масса сополимера этилена и СО существенно влияет на T_{ceil}^0 , $\Delta_f H^0$, заметно (до 7%) влияет на низкотемпературную (< 100 К) теплоемкость и практически

не влияет на термодинамические параметры плавления сополимера.

Список литературы

1. Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Денисова Я.В., Белов Г.П., Голодков О.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 284–288.
2. Лебедев Б.В., Цветкова А.В., Смирнова Н.Н., Белов Г.П., Голодков О.Н., Курский Ю.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 8. С. 1527–1532.
3. Арапова А.В., Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Кулагина Т.Г., Белов Г.П., Голодков О.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 12. С. 2264–2268.

4. Быкова Т.А., Смирнова Н.Н., Белов Г.П., Новикова Е.В. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2004. Т. 46. № 2. С. 374–378.
5. Быкова Т.А., Смирнова Н.Н., Кулагина Т.Г., Никищенко Л.В., Белов Г.П., Новикова Е.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 6. С. 1483–1487.
6. Smirnova N.N., Nikishchenkova L.V., Bykova T.A., Kulagina T.G., Belov G.P., Novikova E.V. // Thermochim. Acta. 2006. V. 451. P. 156–162.
7. Белов Г.П. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1998. Т. 40. № 3. С. 503–517.
8. Ениколопан Н.С., Матковский П.Е. Неорганические газообразные окислы как сомомеры. М.: Наука, 1985. 85 с.
9. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Белов Г.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 9. С. 2181–2190.
10. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623–637.
11. Kabo A.G., Diky V.V. // Thermochim. Acta. 2000. V. 347. № 1. P. 79–84.
12. Лебедев Б.В., Кипарисова Е.Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1351–1358.
13. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143–149.
14. Starkweather H.W. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. P. 247–253.
15. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Белов Г.П. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1990. Т. 32. № 7. С. 593–601.
16. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. Вып. 3. С. 641–644.
17. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1972. Вып. 1–6.
18. Egan C.J., Kemp J.D. // J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. № 7. P. 1264–1268.
19. Kobe K.A., Lynn R.E. // Chem. Rev. 1953. V. 52. № 1. P. 117–236.
20. Wagman D.D., Kilpatrick J.E. et al. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1967. V. 71A. P. 293.
21. Clayton J.O., Giauque W.F. // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. № 12. P. 5071.

THERMODYNAMICS OF LOW-MOLECULAR ALTERNANT COPOLYMER OF ETHYLENE AND CARBONE MONOXIDE IN THE 0–520 K REGION

N.N. Smirnova, L.V. Nikishchenkova, L.Ya. Tsvetkova, G.N. Chernorukov, G.P. Belov, O.N. Golodkov

The heat capacity, temperatures and enthalpies of physical transitions of the low-molecular alternant copolymer of ethylene and carbone monoxide were studied in the 6–530 K region by adiabatic vacuum and dynamic calorimetry techniques. The heat of combustion of the copolymer was measured calorimetrically at 298.15 K. The thermodynamic functions in the 0–520 K region and thermodynamic characteristics of the formation of the copolymer from simple substances at $T = 298.15$ K and $p_0 = 0.1$ MPa were calculated. The thermodynamic parameters of the low-molecular alternant copolymer of ethylene and carbone monoxide synthesis between 0–500 K at standard pressure were calculated.

Keywords: low-molecular copolymer of ethylene and CO, thermodynamic functions, parameters of the copolymerization, dependence from molecular mass.