

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА РЕГУЛЯРНО ЧЕРЕДУЮЩЕГОСЯ
БУТАДИЕНПРОПИЛЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА
В ОБЛАСТИ 0—400 К

Лебедев Б. В., Мухина Н. Н., Быкова Т. А.

Методами прецизионной адиабатической и изотермической калориметрии впервые изучены термодинамические свойства регулярно чередующегося бутадиенпропиленового сополимера. Изучена теплоемкость C_p° в области 8–330 К с точностью ~0,2%, определены термодинамические параметры плавления $T_{\text{пл}}^\circ$, $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$, $\Delta S_{\text{пл}}^\circ$, ΔC_p° при $T_{\text{пл}}^\circ$, параметры стеклования и стеклообразного состояния T_c° , ΔC_p° при T_c° , $H_c^\circ(0)$ – $H_c^\circ(0)$, $S^\circ(0)$, S_k° , $G_c^\circ(T)$ – $G_k^\circ(T)$. По полученным данным рассчитаны функции $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ бутадиенпропиленового сополимера 0 и 100%-ной кристалличности для области 0–330 К. Определены термохимические параметры ΔH_c° , ΔH_f° , ΔS_f° и ΔG_f° при $T=298,15$ К и $p=101,325$ кПа. Вычислены термодинамические критерии процесса синтеза бутадиенпропиленового сополимера путем сополимеризации бутадиена с пропиленом $\Delta H_{\text{сп}}$, $\Delta S_{\text{сп}}$, $\Delta G_{\text{сп}}$ для области 0–400 К. Определена верхняя предельная температура процесса сополимеризации $T_{\text{пред}}$ при $p=101,325$ кПа.

Регулярно чередующийся бутадиенпропиленовый сополимер (БПС), образующийся по реакции сополимеризации бутадиена с пропиленом [1], представляет собой каучук общего назначения [2], близкий по свойствам к натуральному [3].

Цель данной работы – прецизионное калориметрическое изучение термодинамических свойств БПС и термодинамических параметров его получения в широкой области температуры при нормальном давлении. Эти данные представляют интерес прежде всего для технологии синтеза и переработки сополимера.

Аппаратура и методика. Для измерения теплоемкости C_p° , температур и энталпий физических переходов использовали адиабатический вакуумный калориметр с автоматической системой регулирования адиабатичности условий измерения. Конструкция прибора, методика работы и результаты метрологической поверки опубликованы в работе [4]. Установлено, что использованная нами аппаратура и методика позволяют получать C_p° веществ в жидком и твердом состояниях с точностью ~1% при T вблизи 10 К, ~0,5% в интервале 15–30 К и 0,2% в области 50–330 К; измерять температуры физических переходов с точностью до 0,01 К в соответствии с температурной шкалой МПТШ-68; получать энталпии указанных переходов с погрешностью ~0,2%.

Энталпию сгорания БПС измеряли в изотермическом калориметре со статической бомбой. Конструкция калориметра и методика работы описаны в работе [5]. Энергетический эквивалент калориметра определен по эталонной бензойной кислоте марки К-4, полученной из ВНИИметрологии им. Д. И. Менделеева. Точность определения эквивалента составила 0,01–0,02%. Температура воды в оболочке калориметра была $300,150 \pm 0,001$ К. Давление кислорода в бомбе составляло $3,04 \cdot 10^5$ кПа. Полноту сгорания контролировали по содержанию CO_2 и CO в продуктах сгорания. Точность анализа на CO_2 была 0,04%, чувствительность анализа на $\text{CO} = 10^{-8}$ кг. Аппаратура и методика позволяют получать энталпии сгорания обычных органических соединений с точностью ~0,02%.

В работе использовали образец БПС, приготовленный в лаборатории Фурукавы (Япония). Характеристическая вязкость сополимера в толуоле при 298 К составляла

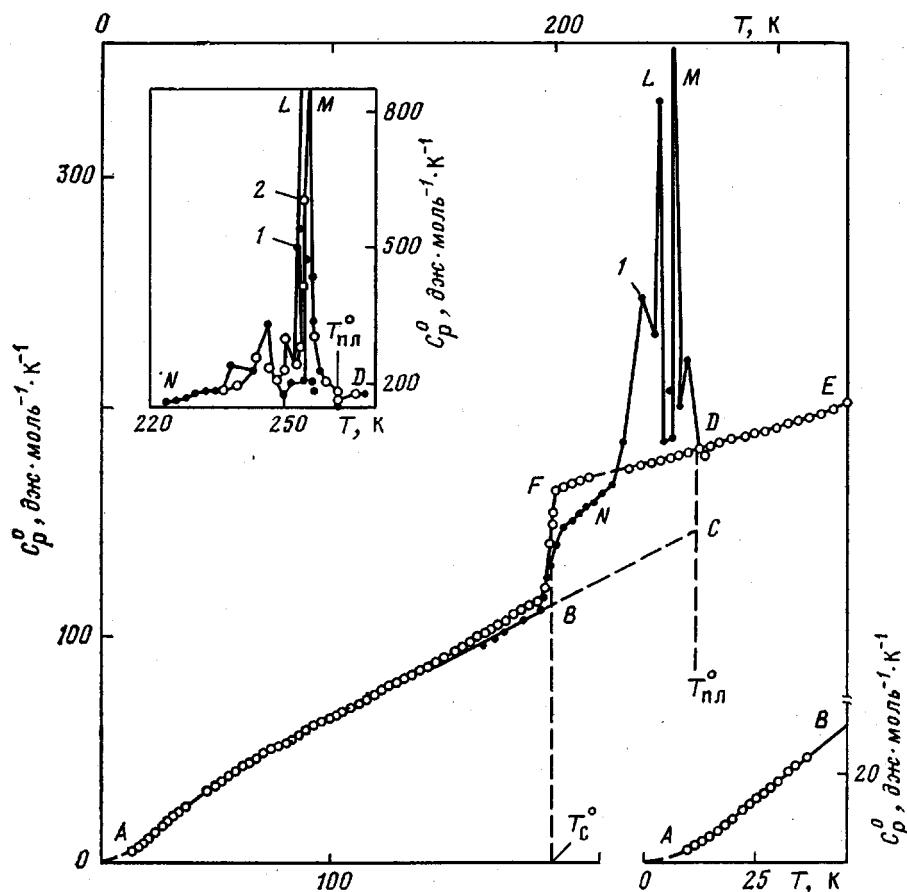


Рис. 1. Теплоемкость БПС:

ABC — кристаллического, AB — стеклообразного, FD — высокозластического, DE — жидкого, ABN — 29%-ной кристалличности, NLMD — кажущаяся теплоемкость в интервале плавления (образцы 29%-ной (1) и 26%-ной кристалличности (2))

ла 2,05. Степень чередования бутадиеновых и пропиленовых звеньев была более 97%; содержание C=C-связей близко к 100%, причем 90% их находилось в транс-форме и 10% — в цис-форме. Элементный анализ БПС точно соответствовал его теоретическому составу.

Теплоемкость. C_p° БПС измерена в области 8—330 К с точностью около 0,2%. Масса изученного образца была $3,7706 \cdot 10^{-3}$ кг, причем теплоемкость ее составляла ~60% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. В 33 сериях измерений получено 201 экспериментальное значение C_p° . Усреднение полученных значений C_p° проводили с помощью крупномасштабных графиков, соответствующих точности измерений C_p° . Разброс точек C_p° около усредняющей кривой $C_p^{\circ} = f(T)$ был в основном в пределах 0,2%, причем 70% точек лежат непосредственно на кривой $C_p^{\circ} = f(T)$ (рис. 1).

При охлаждении сополимера от комнатной температуры со скоростью около $1 \cdot 10^{-1}$ град·сек $^{-1}$ до исходной температуры измерений (обычно 80 К) происходило стеклование. При последующем нагревании БПС, в процессе измерения C_p° , он расстекловывался, а при T на 15—20 К выше температуры стеклования T_c° самопроизвольно частично кристаллизовался. Если охлаждение сополимера проводили с меньшей скоростью ($\sim 1 \cdot 10^{-2}$ град·сек $^{-1}$), то кристаллизация его происходила непосредственно в процессе охлаждения, начинаясь при $T=230$ К, что приблизительно на 30 К ниже температуры плавления $T_{пл}^{\circ}$. В интервале 215—230 К не

удалось измерить C_p° БПС в аморфном состоянии, так как всякий раз при остановке охлаждения его в этом интервале начиналась самопроизвольная и быстрая кристаллизация.

В условиях нашей аппаратуры удавалось закристаллизовывать БПС на 26–29%. Степень кристалличности определена по нашим калориметрическим данным по увеличению теплоемкости при расстекловании аморфной части частично кристаллического образца БПС и полностью аморфного при T_c° так же, как описано в работе [6] для полигликолида. При $T < T_c^\circ$ C_p° сополимера в стеклообразном и частично кристаллическом

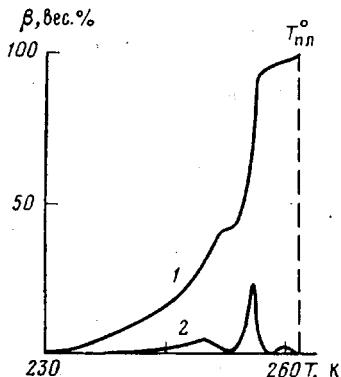


Рис. 2

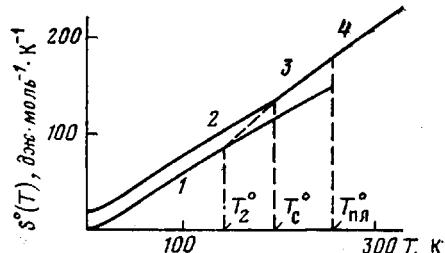


Рис. 3

Рис. 2. Доля расплавившихся кристаллов БПС 29%-ной кристалличности в зависимости от температуры: интегральная (1) и дифференциальная кривые (2)

Рис. 3. Энтропийная диаграмма БПС:

энтропия кристаллического (1), стеклообразного (2), высокоэластичного (3) и жидкого сополимера (4)

состояниях практически одинакова. В интервале $T_c^\circ - T_{\text{пл}}^\circ$ теплоемкость сильно зависит от α . В областях температур 70–195 и 205–320 К C_p° является линейной функцией температуры.

Термодинамика плавления. Плавление кристаллов БПС было неизотермическим. Оно происходило в интервале 230–262 К, что установлено по данным $C_p^\circ = f(T)$ сополимера с $\alpha=29$ и 26% (рис. 1, кривые 1 и 2 соответственно).

Термодинамически равновесная температура плавления БПС определена по экспериментально измеренной зависимости равновесной температуры плавления T_f° от доли расплава F по графику $T_f^\circ - F^{-1}$. Температуры при $F^{-1}=1$ и $F^{-1}=0$ соответствуют термодинамически равновесным температурам плавления кристаллов исследованного образца сополимера и сополимера, кристаллы которого лишены каких-либо дефектов.

Энтальпию плавления БПС измеряли методом непрерывного ввода теплоты. Для этого калориметр с веществом нагревали от $T < T_{\text{пл}}^\circ$ до $T > T_{\text{пл}}^\circ$ и вычисляли количество энергии, пошедшей на плавление кристаллов БПС 26 и 29%-ной кристалличности. Полученные значения энергии пересчитывали для БПС 100%-ной кристалличности. Метод расчета подробно описан в работе [7].

Энтропию плавления вычислили по $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ и $T_{\text{пл}}^\circ$ сополимера при условии изотермичности процесса. Увеличение теплоемкости при плавлении БПС ΔC_p° получили графически, путем экстраполяции нормального хода $C_p^\circ = f(T)$ при $T < T_c^\circ$ и $T > T_{\text{пл}}^\circ$ (рис. 1).

Результаты определений и расчетов БПС 100%-ной кристалличности при $p=101,325 \text{ кПа}$ следующие: $T_{\text{пл}}^\circ=262 \pm 1 \text{ К}$, $\Delta H_{\text{пл}}^\circ=7,8 \pm 0,16 \text{ кдж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S_{\text{пл}}^\circ=29,8 \pm 0,6 \text{ дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\Delta C_p^\circ=35,4 \text{ дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

На рис. 2 приведены результаты калориметрического исследования процесса плавления БПС 29%-ной кристалличности. Долю плавящихся

криSTALLов (β , %) рассчитывали по формуле $\beta = 100 \cdot \Delta H_{\text{пл}}^{\circ} / \Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ ($\alpha = 29$), где $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ – количество теплоты, пошедшее на плавление кристаллов в рассматриваемом интервале температуры (обычно 1–2 К), рассчитывали графически по кривой *NLMD* (рис. 1) так же, как для поли- ϵ -капролактона в работе [8]. Видно, что, хотя плавление БПС происходит в области 230–262 К, основная масса кристаллов плавится в сравнительно узком интервале: $\Delta T \approx 6$ К. Наличие максимумов на дифференциальной кривой плавления обусловлено, по-видимому, имеющей место некоторой нерегулярностью чередования сомономеров, приводящей при кристаллизации к образованию различных по свойствам кристаллов.

Параметры стеклования и стеклообразного состояния. Температура стеклования БПС определена по излому кривой $S^{\circ}(T) = f(T)$ для аморфного состояния. Увеличение теплоемкости при расстекловании полностью аморфного сополимера найдено графически (отрезок *BF*, рис. 1). Разность нулевых энталпий $H_c^{\circ}(0) - H_k^{\circ}(0)$ и нулевую энтропию $S(0)$ рассчитали по данным о $C_p^{\circ} = f(T)$ БПС в аморфном (а) и кристаллическом (к) состояниях методом, подробно описанным нами в работе [9].

Конфигурационная энтропия S_k° стеклообразного сополимера вычислена по формуле работы [10]: $S_k^{\circ} = \int_{T_2^{\circ}}^{T_0^{\circ}} \Delta C_p^{\circ}(\alpha=0) d \ln T$, где $T_2^{\circ} = 142$ К – гипотетическая температура, при которой в процессе «равновесного» охлаждения вещества S_k° , согласно работе [11], стала бы равной нулю. T_2° найдена из энтропийной диаграммы БПС, построенной по энтропиям различных физических состояний его (рис. 3), так, как это принято в работах [7, 12].

Результаты определений, расчетов и оценок параметров стеклования и стеклообразного состояния БПС при $p = 101,325$ кПа следующие: $T_c^{\circ} = 198 \pm 1$ К, $\Delta C_p^{\circ}(\alpha=0) = 47,0$ дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$, $S^{\circ}(0) = 18,9$ дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$, $S_k^{\circ} = 15,5$ дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$, $H_c^{\circ}(0) - H_k^{\circ}(0) = 5,2$ кдж·моль $^{-1}$. S_k° является одним из слагаемых $S^{\circ}(0)$. Из сравнения S_k° и $S^{\circ}(0)$ видно, что $S^{\circ}(0)$ БПС определяется в основном конфигурационным вкладом.

Некоторой сравнительной оценкой метастабильности стеклообразного полимера относительно его кристаллического состояния может служить разность $G_c^{\circ}(T) - G_k^{\circ}(T)$, где $G_c^{\circ}(T)$ и $G_k^{\circ}(T)$ – мольные значения энергий Гиббса стеклообразного и кристаллического состояний. Как показали И. Б. Рабинович и Б. В. Лебедев [13], для области $0 - T_c^{\circ}$ имеет место равенство $G_c^{\circ}(T) - G_k^{\circ}(T) = [H_c^{\circ}(0) - H_k^{\circ}(0)] - T \cdot S^{\circ}(0)$. Используя полученные в данной работе значения $H_c^{\circ}(0) - H_k^{\circ}(0)$ и $S^{\circ}(0)$, мы вычислили значения $G_c^{\circ}(T) - G_k^{\circ}(T)$ БПС в кдж·моль $^{-1}$.

$T, \text{К}$	0	100	200
$G_c^{\circ}(T) - G_k^{\circ}(T)$	5,2	3,3	1,4

Видно, что с ростом температуры различия энергий Гиббса стеклообразного и кристаллического состояний быстро уменьшаются. Указанное различие становится равным нулю при $T_{\text{пл}}^{\circ}$ БПС.

Термодинамические функции. Для расчета функций (табл. 1) C_p° БПС экстраполировали от 8 до 0 К по функции теплоемкости Дебая $C_p^{\circ} = -3D(83/T)$, где численные значения – специально подобранные параметры. $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ и $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$ вычисляли путем графического интегрирования соответствующих зависимостей $C_p^{\circ} = f(T)$ и $C_p^{\circ} = f(\ln T)$ на ЭВМ. $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ рассчитывали по уравнению Гиббса – Гельмольца.

Термохимические параметры. Энталпию сгорания ΔH_c° БПС измерили в 9 опытах. Сгорание было полным: количество CO₂ в продуктах сгорания составляло $99,90 \pm 0,04\%$ от теоретического, CO не обнаружен ни в одном из опытов. Энталпию ΔH_f° , энтропию ΔS_f° и энергию Гиббса ΔG_f° образования БПС при стандартных термодинамических условиях вычислили

Таблица 1

Термодинамические функции БПС ($p=101, 325 \text{ кПа}$)

$T, \text{ К}$	$C_p^\circ, \frac{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}}{}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \frac{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{}$	$S^\circ(T) - S^\circ(0), \frac{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}}{}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \frac{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{}$
Кристаллическое состояние				
5	0,3813	0,00038	0,09668	0,0001
10	2,893	0,00741	0,9753	0,0023
15	6,880	0,03158	2,881	0,0416
20	11,05	0,07644	5,434	0,0322
25	15,26	0,1423	8,356	0,0666
30	19,42	0,2292	11,51	0,1162
40	27,07	0,4625	18,17	0,2644
50	33,91	0,7675	24,95	0,4800
100	63,66	3,227	57,87	2,560
150	90,47	7,080	88,75	6,232
200	115,9	12,23	118,2	11,41
250	141,9	18,67	146,8	18,04
Стеклообразное состояние				
198	118,7	12,9	118,0	11,20
Высокоэластическое состояние				
200	163,8	12,42	119,2	11,42
250	178,7	21,01	157,5	18,36
Жидкое состояние				
262	182,1	28,41	184,8	20,01
298,15	192,4	35,17	209,0	27,14
330	203,9	41,6	228,9	34,10

Таблица 2

Термодинамические критерии сополимеризации бутадиена – 1,3 и пропилена с образованием БПС ($p=101,325 \text{ кПа}$)

$T, \text{ К}$	Физические состояния реагентов *	$-\Delta H^\circ_{\text{сп}}, \frac{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{}$	$-\Delta S^\circ_{\text{сп}}, \frac{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}}{}$	$-\Delta G^\circ_{\text{сп}}, \frac{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{}$
0	к, к; к	147	0	147
0	к, к; с	142	-18,9	142
100	ж, к; к	153	90,4	144
100	ж, к; с	148	74,5	141
200	ж, ж; к	169	195	130
200	ж, ж; в.з	164	175	129
298,15	г, г; ж	204	337	104
400 **	г, г; ж	197	323	67

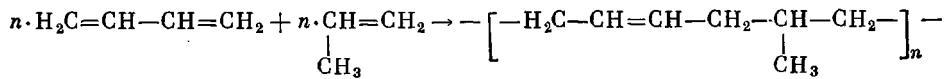
* к — кристаллический, с — стеклообразный, в.з — высокоэластический, ж — жидкый, г — газообразный.

** C_p° БПС в интервале 330–400 К получена экстраполяцией соответствующих экспериментальных данных (табл. 1).

по обычной методике [14]. Получили при $T=298,15 \text{ К}$ и $p=101,325 \text{ кПа}$ для БПС в жидким состоянии: $\Delta H_c^\circ = -4396 \pm 1,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta H_f^\circ = -74 \pm 1,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = 110 \pm 1,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S_f^\circ = -614,3 \pm 0,7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Необходимые для расчетов термохимические константы для углерода, водорода, углекислого газа и воды взяты из работы [15].

Термодинамические критерии процесса синтеза БПС. В табл. 2 представлены термодинамические критерии процесса



Энталпию процесса сополимеризации ΔH_{cp}° при стандартных температуре и давлении вычислили по энталпиям образования БПС (данная работа), бутадиена и пропилена, взятым из работы [16]. Для ряда других температур значения ΔH_{cp}° вычислены по формуле Кирхгоффа. При этом использовали температурные зависимости теплоемкости бутадиена [16, 17], пропилена [16–18] и БПС (табл. 1).

Энтропия ΔS_{cp}° найдена по абсолютным значениям энтропий реагентов. Для БПС в стеклообразном и высокоэластичном состояниях учитывали нулевую энтропию $S^{\circ}(0)$. Энергия Гиббса ΔG_{cp}° рассчитана по значениям ΔH_{cp}° и ΔS_{cp}° процесса по уравнению Гиббса – Гельмольца.

Как следует из табл. 2, сополимеризация бутадиена с пропиленом, в результате которой образуется регулярно чередующийся бутадиенпропиленовый сополимер, разрешена во всей исследованной области температуры при нормальном давлении (ΔG_{cp}° всюду отрицательна). Так как ΔH_{cp}° и ΔS_{cp}° также отрицательны, то процесс имеет верхнюю предельную температуру $T_{\text{пред}}^{\circ}$. Графическая оценка ее по точке пересечения зависимостей $\Delta H_{cp}^{\circ}=f(T)$ и $T \cdot \Delta S_{cp}^{\circ}=f(T)$ приводит к $T_{\text{пред}}^{\circ} \approx 585$ К.

В заключение авторы выражают благодарность Е. Г. Кипарисовой и В. Е. Шевиной за помощь при проведении ряда экспериментов.

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

Поступила в редакцию
31 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Furukawa, Sh. Tsuruki, G. Kiji, J. Polymer Sci, Polymer Chem. Ed., 11, 2999, 1973.
2. S. Minekawa, K. Jamaguchi, K. Sakamoto, Pat. USA, N 3470, 1969.
3. G. Berti, A. Marsili, Tetrahedron, 22, 2977, 1972.
4. Б. В. Лебедев, В. Я. Литягов, В сб. Термодинамика органических соединений, вып. 5, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1977, стр. 89.
5. К. В. Кирьянов, Кандидатская диссертация, Горьковский гос. ун-т, 1977.
6. Б. В. Лебедев, А. А. Евстропов, Е. Г. Кипарисова, В. И. Белов, Высокомолек. соед., A20, 29, 1978.
7. Б. В. Лебедев, В. Я. Литягов, Высокомолек. соед., A19, 2283, 1977.
8. Б. В. Лебедев, А. А. Евстропов, Н. К. Лебедев, Е. А. Карпова, Е. В. Людвиг, Б. Г. Беленькая, Высокомолек. соед., A20, 1974, 1978.
9. Б. В. Лебедев, И. Е. Рабинович, Высокомолек. соед., B18, 416, 1976.
10. A. B. Bestul, S. S. Chang, J. Chem. Phys., 40, 3771, 1964.
11. G. H. Gibbs, A. E. Dimarcio, J. Chem. Phys., 28, 273, 1959.
12. K. Kishimoto, H. Suga, S. Seki, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 3020, 1973.
13. И. Б. Рабинович, Б. В. Лебедев, Высокомолек. соед., A21, 2025, 1979.
14. Б. В. Лебедев, Е. Г. Кипарисова, В. И. Милов, Л. Я. Цветкова, Н. К. Лебедев, А. А. Евстропов, Ж. физ. химии, 49, 1592, 1975.
15. Термические константы веществ, вып. 1, ВИНТИ, 1965, 22, 93.
16. Д. Сталь, Э. Веструм, Г. Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, «Мир», 1971, 473.
17. T. M. Powell, W. F. Giauque, J. Amer. Chem. Soc., 61, 2366, 1939.
18. H. M. Huffman, G. S. Parks, H. Barlow, J. Amer. Chem. Soc., 53, 3876, 1931.

**THERMODYNAMICS OF ALTERNATING BUTADIENE PROPYLENE
COPOLYMER WITHIN THE RANGE 0-400 K**

Lebedev B. V., Mukhina N. N., Bykova T. A.

S u m m a r y

The thermodynamical properties of alternating butadiene propylene copolymer (BPC) have been for the first time studied using the precise adiabatic and isothermal calorimetry methods. The heat capacity C_p° within the range 8-330 K was studied to a precision about 0,2%, the thermodynamical parameters of melting (T_m° , ΔH_m° , ΔC_p° at T_m°) as well as the parameters of glass transition and glass-like state (T_g° , ΔC_p° at T_g° , $H_g^\circ(0)-H_c^\circ(0)$, $S^\circ(0)$, S_c° , $C_g^\circ(T)-C_c^\circ(T)$) were determined. Due to the data obtained the functions $H^\circ(T)-H^\circ(0)$, $S^\circ(T)-S^\circ(0)$, $G^\circ(T)-H^\circ(0)$ were calculated for 0 and 100% crystallinity of BPC within the range 0-330 K. The thermochemical parameters ΔH_g° , ΔH_f° , ΔS_f° , ΔC_f° of the copolymer were determined at $T=298,15$ K and $p=101,325$ kpa. The thermodynamical criteria ΔH_s° , ΔS_s° , ΔG_s° of the synthesis of BPC by means of the copolymerization of butadiene with propylene were calculated for the range 0-400 K. The upper limiting temperature T_{up}° of the synthesis at $p=101,325$ kpa was found.