

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИБУТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА**

***Рабинович И. Б., Нистратов В. П., Бабинков А. Г.,
Швецова К. Г., Ларина В. Н.***

В адиабатическом калориметре изучена температурная зависимость теплоемкости полибутиленгликольадипината в области 80–470 К. Определены температура и энталпия плавления полибутиленгликольадипината, а также его температура стеклования. Рассчитаны термодинамические функции полимера в различных физических состояниях в области 0–460 К; оценена нулевая энтропия стеклообразного полибутиленгликольадипината и разность энталпий при 0 К полностью аморфного и полностью кристаллического полимера. В изотермическом калориметре со статической бомбой определена энергия горения и рассчитана стандартная энталпия образования полибутиленгликольадипината. Полученные результаты использованы для расчета термодинамических параметров синтеза полибутиленгликольадипината путем поликонденсации тетраметиленгликоля и адипиновой кислоты.

Полибутиленгликольадипинат (ПБА) — полиэфир, используемый для пластификации целлюлозы, ее эфиров и ряда других полимеров, а также в качестве одного из реагентов в синтезе термопластичных полиуретанов. В связи с этим в данной работе изучены термодинамические свойства ПБА, количественные значения которых необходимы для расчетов технологических условий различных процессов с участием указанного полиэфира.

Образец ПБА содержал 1,75 вес.% ОН-групп. Кислотное число 0,97 (число мг КОН, пошедшее на нейтрализацию COOH-групп одного грамма полимера); $M_n = 1912$; средняя степень полимеризации 9,1.

Теплоемкость C_p° в области 80–320 К измерена в вакуумном адиабатическом калориметре с погрешностью 0,3%. Описание установки и подробности методики приведены в работе [1]. Для измерения теплоемкости в области 320–470 К использовали калориметр, подобный описанному в работах [2, 3], причем погрешность составляла ~0,8%.

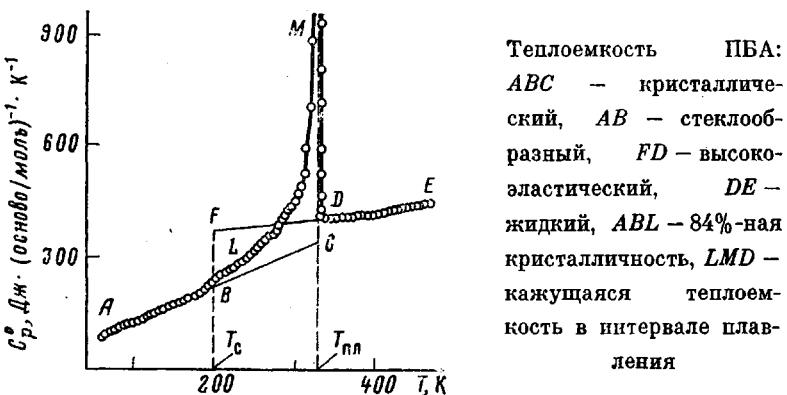
Результаты измерений представлены на рисунке. В области 80–180 К теплоемкость ПБА возрастает монотонно. Аномальное увеличение ее в интервале 180–210 К связано с расстекловыванием аморфной части полимера. Температура стеклования ($T_c = 199 \pm 1$ К) определена по зависимости энтропии вещества от температуры методом, описанным в работе [4]. Возрастание теплоемкости выше ~270 К обусловлено предплавлением кристаллической части полимера. За температуру плавления взята максимальная температура из интервала плавления, равная $328,8 \pm 0,1$ К. Выше 470 К теплоемкость ПБА падает, что, по-видимому, обусловлено разложением вещества.

Степень кристалличности α исследованного образца полимера считали равной величине $1-x$, где x — отношение скачка теплоемкости ΔC_p° при расстекловывании изученного частично-кристаллического полимера к ΔC_p° при расстекловывании полностью аморфного полимера. Последнюю величину находили по графику $C_p^\circ = f(T)$ после экстраполяции кривой теплоемкости жидкости к T_c . Степень кристалличности исходного хранившегося при комнатной температуре образца ПБА составила 84%. После быстрого охлаждения расплава от 340 до 80 К она уменьшилась до 81%.

Медленная кристаллизация расплава приводила к образованию образцов, для которых $\alpha=84\pm 2\%$.

Энталпию плавления $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ ПБА определяли методом непрерывного ввода энергии в калориметр [2] в нескольких опытах с образцами различной степени кристалличности. В пересчете на полностью кристаллический ПБА величина $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ составила $24,8\pm 0,4 \text{ кДж} \cdot (\text{осново-моль})^{-1}$, где осново-моль — молекулярная масса повторяющегося звена ПБА, равная 210,07. При расчете принимали, что энталпия плавления пропорциональна степени кристалличности образца полимера.

Следует отметить, что плавление ПБА имеет некоторые особенности. В области плавления наблюдали два максимума теплоемкости: около 320



и при 328 К. Проведено исследование влияния термической предыстории образца на положение этих максимумов теплоемкости. Оказалось, что положение первого из них (около 320 К) зависит от термической предыстории образца, а положение максимума при 328 К не зависит от предварительной термической обработки. По-видимому, появление двух максимумов C_p° в области плавления связано с наличием двух кристаллических модификаций ПБА, существование которых обнаружили авторы работы [5]. Исходный образец ПБА, а также образцы, получающиеся при кристаллизации в условиях нашего калориметра при $T>315$ К, имеют только один пик плавления с максимумом при 328 К. Приведенное выше значение энталпии плавления относится к этим образцам полимера.

В табл. 1 приведены теплоемкость и термодинамические функции ПБА в кристаллическом, жидком и стеклообразном состояниях. Значения теплоемкости изученного образца ПБА в области 0–80 К получены экстраполяцией кривой $C_p^{\circ}=f(T)$ к 0 К по методу Келли – Паркса [6], то теплоемкости поливалеролактона (ПВЛ) [7], полимера, аналогичного ПБА по структуре. Для области 80–110 К получено уравнение C_p° (ПБА)= C_p° (ПВЛ) · 2,098. По этому уравнению и проведена экстраполяция C_p° ПБА от 80 к 0 К.

Величины $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)$ и $S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)$ рассчитаны путем численного интегрирования функций $C_p^{\circ}=f(T)$ и $C_p^{\circ}=f(\ln T)$ на ЭВМ, а $G^{\circ}(T)-G^{\circ}(0)$ — по уравнению Гиббса – Гельмгольца.

Так как изученные образцы ПБА были только частично-кристаллическими, то для расчета теплоемкости полностью кристаллического $C_p^{\circ}(\text{к})$ и полностью аморфного $C_p^{\circ}(\text{а})$ полимера использовали метод, основанный на экстраполяции соответствующих экспериментальных данных, полученных для образца со степенью кристалличности 84%. Экстраполяцию кривой $C_p^{\circ}=f(T)$ проводили, исходя из того, что, как обнаружено для многих полимеров, до температуры стекловидования теплоемкость полимера незначительно зависит от степени кристалличности, а между 100 и 300 К теплоемкость цепных полимеров практически линейна. Кроме того, полагали, что графическая экстраполяция экспериментальной кривой теплоемкости жидкости $C_p^{\circ}(\text{ж})=f(T)$ до T_c правильно описывает теплоемкость пол-

Таблица I
Теплоемкость и термодинамические функции ПБА

T, K	C_p°	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$	$-[G^\circ(T) - G^\circ(0)]$
	Дж·(осново-моль) $^{-1}$ ·К $^{-1}$	кДж·(осново-моль) $^{-1}$		
Кристаллическое состояние (100%)				
80	108,7	84,47	4,081	2,677
120	146,9	135,9	9,205	5,307
160	184,3	183,7	15,82	13,57
200	222,6	228,5	23,96	21,74
240	261,0	272,5	33,64	31,76
280	299,3	315,5	44,82	43,52
298,15	316,7	334,9	50,42	49,43
328,8	346,1	367,3	60,59	60,19
Жидкое состояние				
328,8	403,1	442,8	85,40	60,19
370	415,9	490,8	102,1	79,50
410	429,7	534,3	119,2	99,86
450	446,0	574,9	136,7	122,0
Стеклообразное состояние (100%)				
190	213,0	217,3	21,79	19,50
199	221,6	227,4	23,74	21,51
Высокоэластическое состояние (100%)				
199	362,9	227,4	23,74	21,51
240	375,6	296,5	38,88	32,28
280	388,0	355,3	54,14	45,34
298,15	393,6	379,9	61,25	52,02
320	400,4	408,0	69,92	60,64

ностью аморфного полимера в высокоэластическом состоянии. Этот метод подробно описан в работе [8].

Энтропия аморфного ПБА при 0 К (нулевая энтропия $S^\circ(0)$) оценена следующим образом. Энтропия полностью кристаллического полимера может быть принята равной нулю при 0 К, если пренебречь влиянием на нее полидисперсности. Так как энтропия есть функция состояния, то ее величина для жидкого ПБА, полученного как из полностью кристаллического, так и из полностью аморфного полимера, при одной и той же температуре $T > T_{\text{пл}}$ должна быть одинакова. Отсюда имеем

$$S^\circ(a, 0) + \int_0^T C_p^\circ(a) d \ln T = \int_0^{T_{\text{пл}}} C_p^\circ(k) d \ln T + \Delta S_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^T C_p^\circ(j) d \ln T$$

По этому уравнению найдено $S^\circ(0) = 24 \pm 2$ Дж·(осново-моль) $^{-1}$ К $^{-1}$. Аналогичным путем оценена разность энталпий аморфного и кристаллического полимера при 0 К. Она составляет 12 ± 1 кДж·(осново-моль) $^{-1}$.

Энергия сгорания ΔU_c ПБА определена в усовершенствованном калориметре В-08 [9]. Энергетический эквивалент калориметрической системы определен сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-2 ($\Delta U_c = -26460$ Дж·г $^{-1}$) при стандартизованных условиях сжигания и составил $W = 76910,3 \pm 19,2$ Дж·Ом $^{-1}$. Удвоенная средняя квадратичная ошибка определения этой величины равна 0,025% (по результатам 12 опытов). Давление кислорода в бомбе в опытах было $3 \cdot 10^6$ Па. Навески вещества, помещенные в платиновый тигель, поджигали путем разряда конденсатора на платиновую проволоку, соединенную с веществом хлопчатобумажной нитью. Подъем температуры определяли посредством платинового термометра сопротивления, включенного в мостовую схему; чувствительность схемы составляла $2 \cdot 10^{-5}$ Ом, которой соответствует 10^{-4} К. Продукты сго-

ния вещества анализировали на содержание CO_2 (точность определения 0,04 вес. %) и CO (чувствительность анализа $6 \cdot 10^{-6}$ г). Окись углерода не обнаружена ни в одном из опытов.

В табл. 2 приведены результаты опытов по определению энергии сгорания ПБА, где m — масса сгоревшего полиэфира; Δt — истинный подъем температуры; Q — суммарное количество энергии, выделившееся за время опыта; g_{HNO_3} , g_{HNO} — поправки на сгорание хлопчатобумажной нити и образование HNO_3 в бомбе.

Таблица 2
Экспериментальные данные по определению энергии сгорания ΔU_c ПБА при $298,15 \text{ K}$ и $P = 3 \cdot 10^3 \text{ кПа}$

$m, \text{ г}$	$\Delta t, \text{ Ом}$	$Q, \text{ Дж}$	$g_{\text{HNO}_3}, \text{ Дж}$	$g_{\text{HNO}}, \text{ Дж}$	$\frac{m_{\text{CO}_2 \text{ эксп}}}{m_{\text{CO}_2 \text{ выч}}}$	$-\Delta U_c, \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$
1,0044 ₃	0,346717	26666,10	45,69	3,56	—	26499,4
1,0136 ₆	0,349716	26896,76	40,84	3,56	1,0000	26490,2
1,0008 ₅	0,345426	26566,81	37,32	5,84	0,9996	26501,5
1,0128 ₂	0,349494	26879,69	40,17	5,35	0,9995	26494,3
1,0097 ₃	0,348708	26819,23	38,49	5,35	1,0005	26516,1
1,0101 ₆	0,349737	26821,47	45,52	5,02	—	26500,5

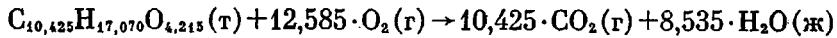
Среднее значение $26\ 500,5 \pm 6,1$

Таблица 3
Энталпия ΔH_r° , энтропия ΔS_r° , энергия Гиббса ΔG_r° и логарифм константы равновесия $\lg K_p$ реакции синтеза ПБА ($P = 101,325 \text{ кПа}$)

$T, \text{ К}$	$\Delta H_r^\circ, \text{ кДж} \cdot (\text{осново-молль})^{-1}$	$\Delta S_r^\circ, \text{ Дж} \cdot (\text{осново-молль})^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$\Delta G_r^\circ, \text{ кДж} \cdot (\text{осново-молль})^{-1}$	$\lg K_p$
1,106 ТМГ (ж) + АК (к) \rightarrow ПБА (к) + 1,996H₂O (ж)				
298,15	7,9	1,3	7,5	-1,3
1,106 ТМГ (ж) + АК (к) \rightarrow ПБА (ж) + 1,996H₂O (ж)				
360	36,4	87,9	4,8	-0,7
1,106 ТМГ (ж) + АК (к) \rightarrow ПБА (ж) + 1,996H₂O (г)				
400	118,0	305,0	-4,0	0,5
1,106 ТМГ (ж) + АК (ж) \rightarrow ПБА (ж) + 1,996H₂O (г)				
440	74,1	200,8	-14,3	1,7

Примечание. к — кристалл, ж — жидкость, г — газ.

По средней величине ΔU_c , молекулярной массе повторяющегося звена (210,07) с учетом поправки Уопберна $-0,8 \text{ кДж} \cdot (\text{осново-молль})^{-1}$ и величине $\Delta nRT = -5,0 \text{ кДж} \cdot (\text{осново-молль})^{-1}$ для реакции сгорания ПБА



рассчитаны стандартные величины ΔU_c° и $\Delta H_c^\circ \text{ кДж} \cdot (\text{осново-молль})^{-1}$: $\Delta U_c^\circ = -5563,9 \pm 1,3$ и $\Delta H_c^\circ = -5568,9 \pm 1,3$. Используя последнюю величину, вычислили стандартную энталпию образования: ΔH_f° (ПБА, 298,15) = $= -973,2 \pm 1,3 \text{ кДж} \cdot (\text{осново-молль})^{-1}$.

Так как в опытах по определению энергии сгорания использован ПБА со степенью кристалличности 84 %, нами проведен расчет ΔH_f° полностью аморфного ΔH_f° (298,15а) и полностью кристаллического ΔH_f° (298,15к) ПБА по следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(298,15, \alpha=84\%) &= 0,84 \cdot \Delta H_f^\circ(298,15\text{k}) + \\ &+ 0,16 \cdot \Delta H_f^\circ(298,15\text{a}) \Delta H_f^\circ(298,15\text{a}) - \Delta H_f^\circ(298,15\text{k}) = \Delta H_1 + \Delta H_2, \end{aligned}$$

где ΔH_1 — разность энталпий нагревания от 0 до 298,15 К полностью аморфного и полностью кристаллического ПБА; ΔH_2 — разность их энталпий при 0 К. Получено: $\Delta H_f^\circ(298,15a) = -954,1 \pm 1,7$ кДж·(осново-моль)⁻¹ и $\Delta H_f^\circ(298,15k) = -976,8 \pm 1,7$ кДж·(осново-моль)⁻¹.

В табл. 3 приведены термодинамические параметры реакции синтеза ПБА путем поликонденсации тетраметиленгликоля (ТМГ) и адипиновой кислоты (АК) в расчете на осново-моль ПБА для различных физических состояний реагентов в области 80—450 К. Величина $H^\circ(T)$ рассчитана по формуле Кирхгоффа с использованием $\Delta H_f^\circ(298)$ и значений $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ реагентов, а величина $\Delta H_f^\circ(298)$ — по значениям $\Delta H_f^\circ(298)$ реагентов. $\Delta S_r^\circ(T)$ вычислена по $S^\circ(T)$ реагентов, $\Delta G_r^\circ(T)$ — по уравнению Гиббса — Гельмгольца. При этом, кроме результатов данной работы, использованы значения термодинамических функций ТМГ из работы [10], АК — из работы [11] и H_2O — из работы [12].

Как следует из выполненных расчетов, синтез ПБА поликонденсацией ТМГ и АК при стандартном давлении термодинамически разрешен только при температурах выше 400 К (что отражено в табл. 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
2. Попов М. М. Термометрия и калориметрия. М.: Изд-во МГУ, 1954, с. 486.
3. Leadbetter A. J. J. Phys., 1968, v. 1, № 6, p. 1481.
4. Alford S., Dole M. J. Amer. Chem. Soc. C, 1955, v. 4, № 18, p. 4774.
5. Ягфаров М. Ш., Власов В. В., Ягфарова Т. А. В кн.: Структура и механические свойства высокомолекулярных соединений. Киев: Наукова думка, 1976, с. 18.
6. Kelley K. K., Parks G. S., Huffman H. M. J. Phys. Chem., 1929, v. 33, № 11, p. 1802.
7. Евстропов А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1981. 190 с.
8. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 6, с. 416.
9. Кирьянов К. В., Тельной В. И. В кн.: Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1975, вып. 4, с. 109.
10. Нистратов В. П., Бабинков А. Г., Швецова К. Г., Лаптева С. А. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1979, вып. 8, с. 33.
11. Бабинков А. Г., Нистратов В. П., Ларина В. Н., Швецова К. Г., Сапожников В. Н., Жилицкая О. М. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1979, вып. 8, с. 28.
12. Сталь Д., Вэстрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 873 с.

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

Поступила в редакцию
27.VII.1982

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF POLYBUTYLENEGLYCOL ADIPATE

*Rabinovich I. B., Nistratov V. P., Babinkov A. G.,
Shvetsova K. G., Larina V. N.*

Summary

The temperature dependence of heat capacity of polybutyleneglycol adipate (PBGA) has been studied in adiabatic calorimeter in the 80–470 K range. The temperature and enthalpy of melting of PBGA were determined as well as its glass transition temperature. The thermodynamic functions of the polymer in various physical states were calculated for 0–460 K range. The zero entropy of glassy PBGA and difference of enthalpies of completely amorphous and completely crystalline polymer at 0 K were evaluated. The combustion energy and standard enthalpy of formation of PBGA were determined in isothermal calorimeter with static bomb. The obtained results were used for the calculation of thermodynamic parameters of synthesis of PBGA by polycondensation of tetramethylene glycol and adipic acid.