

УДК 541.65:536.7

© 1990 г. Б. В. Лебедев, Н. Н. Смирнова, В. Г. Васильев,
Е. Н. Кропачева, Л. А. Мягкова

**ТЕРМОДИНАМИКА РЕГУЛЯРНО ЧЕРЕДУЮЩЕГОСЯ
ЭТИЛЕНБУТАДИЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА
В ОБЛАСТИ 0—333 К**

Методами прецизионной адиабатической и изотермической калориметрии и ДСК изучены термодинамические свойства частично кристаллического этиленбутадиенового сополимера: изобарная теплоемкость в области 14–333 К, термодинамические параметры плавления, параметры стеклования и стеклообразного состояния. Вычислены термодинамические функции полностью аморфного и полностью кристаллического сополимера. Определена энталпия сгорания и рассчитаны термохимические параметры образования полимера при 298,15 К и давление 101,325 кПа. Рассчитаны термодинамические параметры полностью аморфного и полностью кристаллического сополимера, полученных полимеризацией циклогексена с раскрытием кольца и сополимеризацией этилена с бутадиеном, для области 0–340 К.

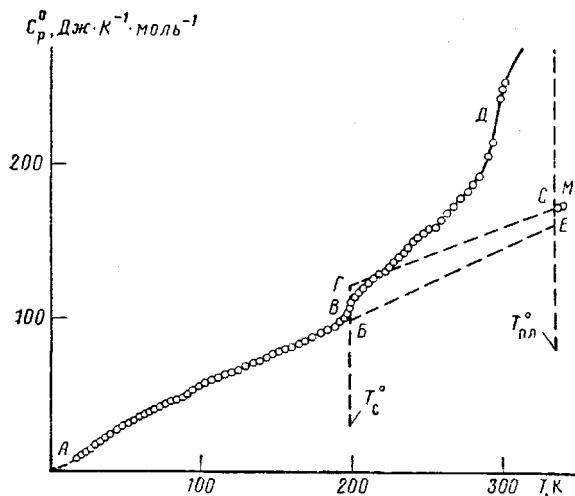
Регулярно чередующийся этиленбутадиеновый сополимер (ЭБС) является каучуком общего назначения [1]. Его получают по реакции сополимеризации этилена с бутадиеном на координационно-ионных катализитических системах [2], предпринимаются также попытки его синтеза полимеризацией циклогексена с раскрытием кольца на катализаторах метатезиса [3, 4]. Цель данной работы — калориметрическое изучение ЭБС и расчет термодинамических параметров реакций получения сополимера сополимеризацией этилена с бутадиеном и полимеризацией циклогексена с раскрытием цикла.

Образец ЭБС приготовлен во ВНИИСК им. С. В. Лебедева сополимеризацией этилена с бутадиеном по методике, аналогичной описанной в работе [5]. Элементный анализ полученного образца: найдено, %: С 87,38; Н 12,62. Вычислено, %: С 87,73; Н 12,27. Характеристическая вязкость $[\eta]=0,81$ дL/г определена в толуоле при 293 К и соответствует $M \approx 10^4$. По данным ЯМР (прибор «Bruker HX-270»), степень чередования этиленовых и бутадиеновых звеньев 83%, фрагментов сополимера с нарушением чередования — 17%, причем фрагментов $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \sim 5\%$, а $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \sim 12\%$; микроструктура бутадиеновых звеньев в фазах этилен — бутадиен: 1,4-транс-звеньев ~89%, 1,4-цис-звеньев 5% и 1,2 — 6%. Степень кристалличности ЭБС, равная $44 \pm 5\%$, определена Ягфаровым по калориметрическим данным по методике, опубликованной в работе [6]. По нашим калориметрическим данным, температура стеклования образца $T_c^0 = 199 \pm 1$ К, температура плавления $T_{\text{пл}}^0 = 333 \pm 1$ К (скорость сканирования 20 К/мин).

Теплоемкость C_p^0 , температура и энталпии физических переходов ЭБС измерены в адиабатическом вакуумном калориметре, конструкция и методика работы которого описана в работе [7]. Калориметр и методика работы позволяют получать теплоемкость веществ в конденсированном состоянии с погрешностью $\sim 1\%$ вблизи 10 К, 0,5% в интервале 30–50 К и 0,2% в области температуры 50–330 К, а также измерять температуры физических превращений с точностью до 0,01 К и энталпии указанных превращений с погрешностью $\leq 0,3\%$.

Для измерения термодинамических параметров плавления ЭБС использовался дифференциальный сканирующий калориметр фирмы «Перкин — Эльмер» [6].

Энталпию сгорания сополимера измеряли в изотермическом калориметре со статической бомбой. Конструкция калориметра и методика определения энталпии сгорания описаны в работе [8]. Давление кислорода в бомбе $3 \cdot 10^3$ кПа. По данным хроматографии, использованный кислород содержал 0,8 вес. % N_2 , 0,002% CO_2 и 0,001% углеводородов. Калориметр прокалиброван по эталонной бензойной кислоте¹ марки R-2. Энергетический эквивалент калориметра $76\,383 \pm 15$ Дж·Ом⁻¹ — средний результат 10 определений (указано удвоенное среднеквадратичное отклонение). Про-



Теплоемкость этиленбутадиенового сополимера: АВЕ – кристаллического, АВ – стеклообразного, ГС – высокозластичного, СМ – жидкого, АВД – частично кристаллического ($\alpha=41\pm5\%$)

верку надежности работы калориметра провели путем определения энергии сгорания ΔU эталонной янтарной кислоты¹. Полученное пами значение ΔU отличалось от паспортного не более чем на 0,01%. Полноту сгорания веществ контролировали также по содержанию CO_2 (погрешность анализа 0,05%), а также СО (чувствительность методики его определения 6 мкг) в продуктах сгорания.

Термодинамические параметры плавления и степень кристалличности. Определение температуры, энталпии и энтропии плавления сополимера и степени кристалличности изученного образца выполнили Ягфаров и его сотрудники в Институте физической и органической химии им. А. Е. Арбузова на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-2 фирмы «Перкин – Эльмер»: $T_{\text{пл}} = 333 \pm 1$ К; энталпия плавления ЭБС 100%-ной кристалличности $\Delta H_{\text{пл}}^o (\alpha=100\%) = 7,5 \pm 0,5$ кДж·моль⁻¹; энтропия плавления $\Delta S_{\text{пл}}^o (\alpha=100\%) = 22,5 \pm 1,5$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹; степень кристалличности изученного образца $\alpha=41\pm5\%$. Аппаратура, методика работы и соответствующих расчетов подробно описаны в работе [6].

Теплоемкость и термодинамические функции. Теплоемкость ЭБС измерена в области 14–310 К с погрешностью ~0,2%. Вес изученного образца 2,6360, причем его теплоемкость всюду составляла ~70% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. В 15 сериях измерений получено 92 экспериментальных значения C_p^o . Усреднение экспериментальных точек C_p^o проводили с помощью крупномасштабных графиков, соответствующих точности измерений теплоемкости и температуры. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек C_p^o от усредняющей кривой $C_p^o=f(T)$ составляет в интервале 14–30 К ±0,55%; 30–100 К ±0,07% и 100–300 К ±0,02%. Экспериментальные значения C_p^o и усредняющие кривые $C_p^o=f(T)$ ЭБС представлены на рисунке.

Теплоемкость ЭБС плавно увеличивается с ростом температуры. Аномальное изменение зависимости $C_p^o=f(T)$ в области 190–215 К связано с расстеклованием аморфной части образца. Резкое увеличение C_p^o при $T > 300$ К связано с началом плавления кристаллической части образца.

Для расчета термодинамических функций энталпии $H^o(T)-H^o(0)$, энтропии $S^o(T)$ и функции Гиббса $C^o(T)-H^o(0)$ ЭБС теплоемкость экстраполировали от 14 до 0 К по функции теплоемкости Дебая $C_p^o = -nD(\theta/T)$, где D – символ функции теплоемкости Дебая, $n=2$ и $\theta=82,65$ К – специально подобранные параметры. С этими параметрами

¹ Кислота приготовлена во ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева.

функция теплоемкости описывает экспериментально измеренные значения C_p^0 в интервале 14–20 К с погрешностью $\pm 1,5\%$. Принимали, что при $T < 14$ К она воспроизводит C_p^0 с той же точностью. В табл. 1 приведены вычисленные значения термодинамических функций ЭБС в полностью аморфном ($\alpha=0$) и кристаллическом ($\alpha=100\%$) состояниях по экспериментальным данным, полученным для частично кристаллического образца ($\alpha=41\%$). Способ расчета и его обоснование опубликованы в работах [9, 10].

Нулевая энтропия стеклообразного сополимера и разность его нулевых энталпий в стеклообразном и кристаллическом состояниях. Энтропию стеклообразного ЭБС при 0 К $S_c^0(0)=15 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ и разность нулевых энталпий сополимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях $H_c^0(0)-H_k^0(0)=5,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ вычислили по нашим калориметрическим данным по уравнениям

$$S_c^0(0) = \int_0^{T_{пл}^0} [C_p^0(\kappa) - C_p^0(c)] d \ln T + \Delta S_{пл}^0$$

$$H_c^0(0) - H_k^0(0) = \int_0^{T_{пл}^0} [C_p^0(\kappa) - C_p^0(c)] dT + \Delta H_{пл}^0,$$

где $C_p(\kappa)$ и $C_p(c)$ — температурная зависимость мольной теплоемкости сополимера в кристаллическом (κ) и стеклообразном (c) состояниях (кривые АВЕ и АБГС на рисунке); $\Delta S_{пл}^0$ и $\Delta H_{пл}^0$ — мольные энтропия и энталпия плавления сополимера 100%-ной кристалличности. Как и для других аморфных полимеров [10], значение $S_c^0(0)$ ЭБС составляет более половины $\Delta S_{пл}^0$. Из этого ясно, что пренебрегать нулевой энтропией сополимера при расчете энтропии сополимеризации нельзя.

Энталпия сгорания и термохимические параметры образования сополимера. Сжигание ЭБС проводили в смеси с эталонной бензойной кислотой. Проведено шесть опытов по определению энталпии сгорания ЭБС, масса вещества в отдельных опытах составляла 0,3851–0,5209 г, количество выделившейся энергии в опытах 26 405–35 250 Дж, отношение масс CO_2 , найденных в продуктах сгорания и вычисленных по уравне-

Таблица 1

Термодинамические функции ЭБС
(ММ повторяющегося звена 82,145 г, давление 101,325 кПа)

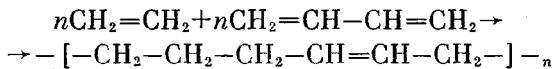
$T, \text{К}$	$C_p^0, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$H^0(T) - H^0(0), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^0(T) - S^0(0), \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$-(G^0(T) - H^0(0)), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
Кристаллическое состояние ($\alpha=100\%$)				
0	0	0	0	0
10	2,12	0,0056	0,736	0,0018
20	7,96	0,057	4,06	0,0242
50	28,57	0,609	19,44	0,364
100	54,83	2,703	47,46	2,043
200	101,7	10,47	99,44	9,423
298,15	158,8	22,76	148,9	21,63
333	165,5	28,24	166,2	27,10
Стеклообразное состояние ($\alpha=0$)				
199	99,40	10,36	98,85	9,316
Высокоэластическое состояние ($\alpha=0$)				
200	124,4	10,48	99,47	9,415
298,15	159,4	25,17	155,0	21,04
Жидкое состояние ($\alpha=0$)				
333	171,2	35,72	188,59	27,1
340	173,4	36,93	192,3	28,4

нию сгорания сополимера, составляло 99,40–99,84 %. Полученное значение $\Delta\bar{U}_b = -45\ 162 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$. Анализ газообразных продуктов сгорания проводили после каждого опыта, причем окись углерода не обнаружена ни в одном из опытов. При вычислении по результатам каждого опыта вносили обычные термохимические поправки на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания навески вещества, сгорание применявшейся бензойной кислоты, образование раствора азотной кислоты.

По полученным значениям $\Delta\bar{U}_b$ вычислили энタルпию сгорания ЭБС ($\Delta H_c^0(\alpha=41\%) = -3714,1 \pm 1,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ при 298,15 К и 101,325 кПа; аморфная часть сополимера при этих условиях находится в высокоэластическом состоянии). По значениям $\Delta H_c^0(\alpha=41\%)$, а также $\Delta H_{\text{пл}}^0(\alpha=-100\%)$ и степени кристалличности образца $\alpha=41\%$ рассчитали значения энталпии сгорания сополимера в полностью кристаллическом ($\Delta H_c^0(\alpha=100\%) = -3710 \pm 2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и аморфном высокоэластическом состояниях ($\Delta H_c^0(\alpha=0) = -3717 \pm 2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). В свою очередь наличие данных позволило определить энталпию, энтропию и функцию Гиббса образования ЭБС в кристаллическом и аморфном состояниях при 298,15 К и стандартном давлении. Они оказались равными: $\Delta H_f^0 = -80,1 \text{ (к)}$ и $-73,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (в. э); $\Delta S_f^0 = -538 \text{ (к)}$ и $-517 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ (в. э) и $\Delta G_f^0 = 80,3 \text{ (к)}$ и $81,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (в. э).

При расчете термодинамических функций использовали стандартные энталпии образования жидкой воды и газообразной двуокиси углерода из справочника [11]. Энтропию образования ΔS_f^0 рассчитывали, используя абсолютные значения энтропий ЭБС (табл. 1), а также графита и газообразного водорода [12]. Функцию Гиббса образования сополимера ΔC_f^0 вычислили по значениям ΔH_f^0 и ΔS_f^0 для него.

Термодинамические параметры процессов синтеза ЭБС. В табл. 2 представлены термодинамические параметры процесса



Энталпию сополимеризации $\Delta H_{\text{сп}}^0$ при 298,15 К и 101,325 кПа рассчитали по приведенным выше значениям энталпии образования ЭБС, этилена и 1,3-бутадиена, опубликованным в работе [13]. Для ряда других температур $\Delta H_{\text{сп}}^0$ определена по ее значению при 298,15 К и стандартном давлении и данным о температурной зависимости реагентов [13, 14] и сополимера (табл. 1) по формуле Кирхгоффа.

Энтропия сополимеризации $\Delta S_{\text{сп}}^0$ вычислена по абсолютным значениям энтропий сополимера (табл. 1), этилена [14] и 1,3-бутадиена [15]. В расчете энтропии сополимеризации учитывалось значение $S_c^0(0)$ сополимера в аморфном состоянии. Функция Гиббса сополимеризации $\Delta G_{\text{сп}}^0$ рассчитана по значениям $\Delta H_{\text{сп}}^0$ и $\Delta S_{\text{сп}}^0$.

Как следует из табл. 2, сополимеризация бутадиена с этиленом, в результате которой образуется регулярно чередующийся ЭБС в аморфном или кристаллическом состояниях, разрешена во всей исследованной области температуры при нормальном давлении ($\Delta G_{\text{сп}}^0$ всюду отрицательна). Так как $\Delta H_{\text{сп}}^0$ и $\Delta S_{\text{сп}}^0$ также отрицательны, процесс имеет верхнюю предельную температуру. Ее графическая оценка по точке пересечения зависимостей $\Delta H_{\text{сп}}^0=f(T)$ и $T\Delta S_{\text{сп}}^0=f(T)$ приводит к значению 720 К.

Принимая во внимание величину и знак $\Delta G_{\text{сп}}^0$, можно сделать вывод о практически полном смещении равновесия в сторону образования сополимера.

В табл. 3 представлены термодинамические параметры процесса полимеризации циклогексена

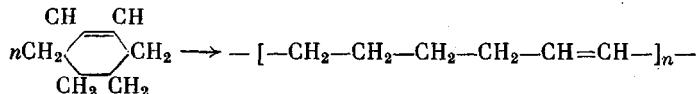


Таблица 2

Термодинамические критерии сополимеризации этилена с 1,3-бутадиеном с образованием ЭБС в расчете на 1 моль повторяющегося звена сополимера (давление 101,325 кПа)

T, K	Физическое состояние реагентов; сополимера *	$\Delta H_{\text{сп}}^0$, кДж/моль $^{-1}$	$\Delta S_{\text{сп}}^0$, Дж·моль $^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$-\Delta G_{\text{сп}}^0$, кДж/моль $^{-1}$
0	к, к; к	184	0	184
0	к, к; с	178	-15	178
100	к, к; к	187	53	182
100	к, к; с	182	38	178
150	ж, к; к	194	112	177
150	ж, к; с	188	95	174
200	г, ж; к	218	257	167
200	г, ж; в. э	243	242	164
298,15	г, г; к	243	350	139
298,15	г, к; в. э	236	329	138
340	г, г; ж	234	323	124

* к — кристаллический, с — стеклообразный, в. э — высокоэластический; ж — жидкий, г — газообразный.

Таблица 3

Термодинамические параметры реакции полимеризации циклогексена (давление 101,325 кПа)

T, K	Физическое состояние мономера; полимера	$-\Delta H_{\text{п}}^0$, кДж·моль $^{-1}$	$-\Delta S_{\text{п}}^0$, Дж·моль $^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$-\Delta G_{\text{п}}^0$, кДж·моль $^{-1}$
0	к; с	26	-15	26
0	к; к	31	0	31
100	к; с	26	-8	27
100	к; к	32	6	31
200	ж; в. э	35	50	25
200	ж; к	41	65	27
298,15	ж; в. э	34	48	20
298,15	ж; к	41	69	21
335	ж; ж	34	46	18

Энталпию процесса полимеризации циклогексена при стандартных температуре и давлении определили по энталпиям образования ЭБС и циклогексена, взятой из работы [16]. Для ряда других температур значения $\Delta H_{\text{п}}^0$ вычислили по формуле Кирхгоффа. При этом использовали температурные зависимости теплоемкости циклогексена [17] и ЭБС (табл. 1).

Энтропию полимеризации нашли по разнице энтропий сополимера и мономера при разных температурах. Функцию Гиббса $\Delta G_{\text{п}}^0$ рассчитывали по значениям $\Delta H_{\text{п}}^0$ и $\Delta S_{\text{п}}^0$ процесса.

Видно, что $\Delta G_{\text{п}}^0$ процесса всюду отрицательны. Это означает, что в исследованной области температуры указанный процесс термодинамически разрешен. При расчетах полагали, что термодинамические свойства изученного ЭБС аналогичны соответствующим свойствам полигексенамиера — идеально чередующегося сополимера этилена с 1,3-бутадиеном. Некоторые отклонения степени чередования сомономеров в ЭБС, а также незначительные нарушения чередования сомономеров не внесут существенных изменений в свойства сополимера и, следовательно, не вызовут заметного изменения термодинамических параметров полимеризации циклогексена. Так, в работе [18] показано, что для статистических виниловых сополимеров без сильных межмолекулярных взаимодействий имеет место аддитивность свойств сополимеров относительно соответствующих гомополимеров. Как следует из наших данных, неудачи авто-

ров ряда работ [3, 4] в получении высокомолекулярного полигексенамира (сополимера ЭБС) связаны не с термодинамическими причинами, а, по-видимому, с кинетическими условиями проведения процесса полимеризации циклогексена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фельдблум В. М. Синтез и применение непредельных циклических углеводородов. М., 1982. С. 188.
2. Кропачева Е. Н., Жучихина И. Г., Яценко Л. А. // Каучук и резина. 1981. № 2. С. 7.
3. Patton P. A., McCarthy T. // J. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1985. V. 26. № 1. P. 66.
4. Ionescu E., Vasilescu S., Piatra W. Pat. 86030 CPP // Опубл. в РЖХим, 1986. № 21. 365П.
5. Мягкова Л. А., Кропачева Е. Н., Эскина М. В., Хачатуров А. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 960.
6. Ягфаров М. Ш. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 10. С. 2379.
7. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. // Термодинамика органических соединений. Вып. 5. Горький, 1976. С. 89.
8. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. Т. 2. М., 1966. С. 63.
9. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б., Литягов В. Я., Коршак Ю. В., Кутейников В. М. // Высокомолек. соед. А. 1976. № 11. С. 2444.
10. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 641.
11. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т. 2/Под ред. Глушко В. П. М., 1972.
12. Термические константы веществ. Вып. 1–6/Под ред. Глушко В. М. М., 1965–1972.
13. Стала Д., Веструм Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М., 1971. С. 473.
14. Byclark J., Edan J. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1937. V. 59. № 7. P. 1264.
15. Powell T. M., Giaugue W. F. // J. Amer. Chem. Soc. 1939. V. 61. № 11. P. 2366.
16. Lablauf A., Possini F. D. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 3. P. 476.
17. Huffman H. M., Eaton M., Oliver G. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 2911.
18. Шейман М. С./Пр. по химии и хим. технологии. 1972. № 2 (34). С. 83.

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

Поступила в редакцию
28.02.89

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

B. V. Lebedev, N. N. Smirnova, V. G. Vasil'ev, Ye. N. Kropacheva,
L. A. Myagkova

THERMODYNAMICS OF ALTERNATING ETHYLENE-BUTADIENE COPOLYMER IN THE 0-333 K REGION

Summary

Thermodynamic properties of partially crystalline ethylene-butadiene copolymer (isobaric heat capacity in the 14–333 K range, thermodynamic parameters of melting, glass transition and glassy state) have been studied by precise adiabatic and isothermal calorimetry and DSC methods. Thermodynamic functions for completely amorphous and completely crystalline copolymers were calculated. Enthalpy of combustion was found and thermochemical parameters of copolymer formation at 298.15 K and 101.325 kPa were calculated. Thermodynamic parameters for completely amorphous and completely crystalline copolymers synthesized by ring-opening polymerization of cyclohexene and copolymerization of ethylene with butadiene were calculated for the 0–340 K range.