

УДК 541.64:536.7:547.313

# ТЕРМОДИНАМИКА ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИБУТЕНА-1 И ПРОЦЕССОВ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ БУТЕНА-1, *цис*- И *транс*-БУТЕНА-2 И ЭТИЛЕНА В ОБЛАСТИ 0 - 600 К

© 1993 г. Б. В. Лебедев\*, Л. Я. Цветкова\*, В. Г. Васильев\*,  
В. И. Клейнер\*\*, Б. А. Кренцель\*\*

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

\*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 25.02.93 г.

Калориметрическим методом измерена теплоемкость  $C_p^0$  изотактического полибутена-1 в области 6 - 500 К. Определены температуры и энталпии плавления различных кристаллических форм ПБ и параметры стеклования. Вычислены термодинамические функции  $H^0(T) - H^0(0)$ ,  $S^0(T)$ ,  $G^0(T) - H^0(0)$  для области 0 - 600 К. Оценены нулевая  $S^0(0)$  и конфигурационная  $S_k^0$  энтропии ПБ в стеклообразном состоянии, а также разность нулевых энталпий полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях  $H_c^0(0) - H_k^0(0)$ . По полученным результатам и соответствующим литературным данным для бутена-1, *цис*- и *транс*-бутена-2 и этилена вычислены термодинамические функции следующих процессов: полимеризации бутена-1, мономер-изомеризационной полимеризации *цис*- и *транс*-бутена-2 в полибутене-1, полимеризации этилена в полибутене-1, изомеризации *цис*- и *транс*-бутена-2 в бутен-1 и димеризации этилена с образованием бутена-1 для той же области температуры и при стандартном давлении.

## ВВЕДЕНИЕ

Полибутен-1 (ПБ) – промышленный полимер. Его получают полимеризацией бутена-1 на катализаторах Циглера–Натта [1]. В свою очередь, бутен-1 получают из фракции  $C_4$  газов пиролиза или крекинга нефтепродуктов, а также путем димеризации этилена [2]. Сыревые возможности промышленного производства ПБ могут быть существенно расширены путем получения *цис*- и *транс*-бутена-2, которые в результате мономер-изомеризационной полимеризации превращаются в ПБ [1, 3]. Для оптимизации процессов получения ПБ и его переработки необходимы точные данные о термодинамических параметрах соответствующих реакций, свойствах полимера и исходных мономеров.

В литературе имеются необходимые для расчетов данные о температурной зависимости теплоемкости этилена [4, 5], бутена-1 [5 - 8], *цис*- и *транс*-бутена-2 [5, 7, 9 - 11] для области 0 - 800 К.

Теплоемкость ПБ изучена в интервалах 22 - 310 К [12], 250 - 430 К [13] и 410 - 630 К [14]. Показано, что он способен стекловаться и кристаллизоваться, причем обнаружены три его кристаллические модификации, обозначенные

как I, II, III (I – стабильная ромбоэдрическая, II – метастабильная тетрагональная, III – стабильная гексагональная). Определены температуры и энталпии плавления модификаций I и II. Однако анализ имеющихся данных показал, что их недостаточно для соответствующих расчетов всех необходимых свойств полимера. Например, в работе [12] теплоемкость ПБ измерена только от 22 К, в работе [13] приведены кривые  $C_p^0 = f(T)$ , но отсутствуют численные значения теплоемкости; Вундерлих и сотр. в работе [15] приводят сглаженные значения  $C_p^0$  только для стеклообразного, высокоеластичного и жидкого полимеров в области 10 - 600 К. Данные о свойствах полностью кристаллического ПБ отсутствуют.

В связи с этим нами проведены точные калориметрические исследования ПБ в интервалах 6 - 35 К и 200 - 500 К при стандартном давлении, которые затем использовали вместе с литературными данными для расчета термодинамических свойств полимера в стеклообразном, кристаллическом, высокоеластичном и жидком состояниях, а также термодинамических параметров его получения для области 0 - 600 К.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Образец*

Образец полибутена-1 приготовлен в Институте нефтехимического синтеза РАН. Он получен супензионной полимеризацией бутена-1 в изооктане на катализитической системе  $TiCl_3-Al(C_2H_5)_2Cl$  при 300 К. Полимер осаждали из реакционной смеси изопропанолом, затем освобождали его от остатков мономера и инициатора и высушивали в вакууме до постоянной массы.

**Таблица 1.** Экспериментальные значения теплоемкости исходного образца изотактического полибутена-1

$T, K$	$C_p^0, \text{Дж/моль К}$	$T, K$	$C_p^0, \text{Дж/моль К}$
Серия 1		Серия 3	
6.94	0.110	200.00	67.49
7.11	0.485	203.24	68.64
7.33	0.610	206.73	69.55
7.62	0.693	210.35	70.66
8.02	0.786	213.93	72.04
8.51	0.902	217.49	73.30
9.05	1.063	221.49	74.98
9.58	1.219	225.72	76.50
10.14	1.405	229.67	77.56
10.85	1.678	234.00	79.78
11.65	1.936	238.01	81.58
12.50	2.254	Серия 4	
13.35	2.597	241.70	83.97
15.61	3.530	245.60	86.13
16.44	3.885	249.41	88.30
17.39	4.301	252.89	90.52
18.39	4.757	256.99	92.19
19.47	5.244	260.58	93.57
20.60	5.782	264.14	94.50
21.71	6.289	267.70	97.05
22.86	6.816	271.22	97.96
24.07	7.395	Серия 5	
25.29	7.912	275.93	100.2
26.55	8.509	278.69	101.3
29.15	9.727	281.36	102.8
30.44	10.31	290.23	105.8
32.59	11.35	292.80	106.8
35.73	12.85	295.40	108.0
Серия 2		298.50	109.6
34.58	12.38	300.25	110.2
		303.80	111.6

Методика синтеза и очистки опубликована в работе [1]. Степень изотактичности полученного образца ПБ около 95%. Она определена обычным методом [1] через экстракцию атактической фракции кипячением образца ПБ в  $\eta$ -гептане. По данным рентгеноструктурного анализа (прибор РА ДРОН-3) полимер частично кристалличен. По нашим калориметрическим данным степень его кристалличности 65%, причем образец содержит смесь кристаллов гексагональной (форма III) и тетраэдрической (форма II) структур. В кристаллической части полимера формы III – 16%, формы II – 49%.

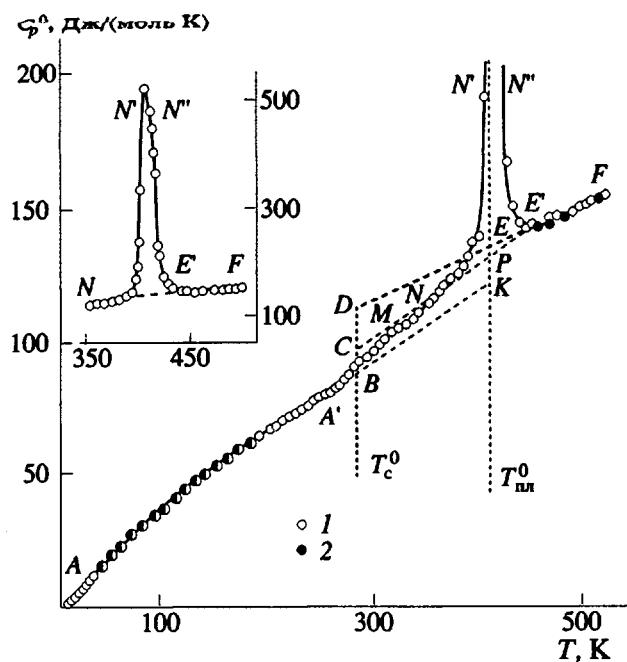
*Аппаратура и методики*

Для изучения низкотемпературной теплоемкости полимера использовали адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика работы описаны в работе [16]. Здесь отметим лишь, что калориметр и методика позволяют получать  $C_p^0$  веществ в твердом и жидким состояниях с погрешностью ~1 - 1.5% вблизи 5 К, 0.5% в интервале 10 - 50 К и 0.2% в области 50 - 340 К, измерять температуры фазовых переходов с точностью до 0.01 К в соответствии с Международной температурной шкалой 1968 г., а энталпии фазовых переходов – с погрешностью 0.5%.

Для изучения полимера в области 200 - 500 К применяли автоматизированный термоаналитический комплекс на основе метода тройного теплового моста. Конструкция прибора и методика измерений, описанные в работах [17, 18], позволяют получать  $C_p^0$  твердых и жидких веществ с погрешностью 1 - 2% в указанном интервале температур, измерять температуры физических переходов с погрешностью 0.1 К, энталпии фазовых переходов – с погрешностью до 0.8%.

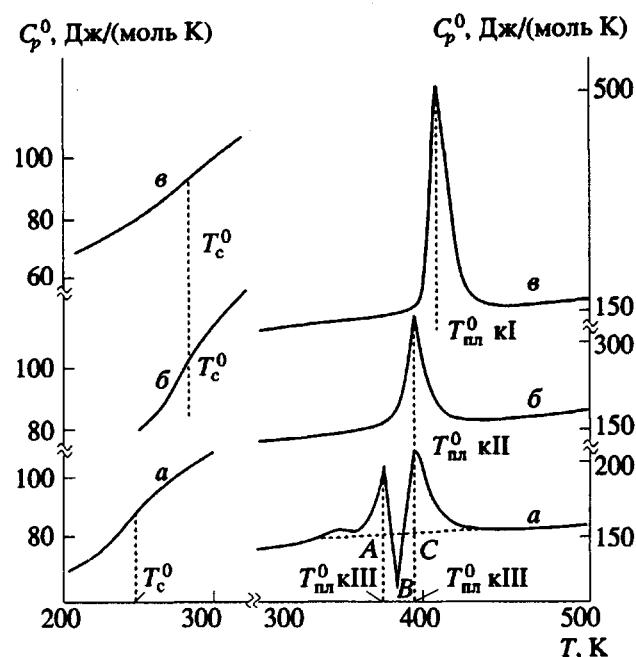
**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ***Теплоемкость*

Теплоемкость исходного образца ПБ исследована в адиабатическом вакуумном калориметре в интервалах 6 - 35 К и 200 - 304 К. В пяти сериях измерений получено 58 экспериментальных значений  $C_p^0$ . Все они приведены в табл. 1 и на рис. 1. В области 200 - 500 К теплоемкость полимера изучена в динамическом калориметре. Результаты представлены на рис. 1 и 2. Теплоемкость ПБ представляет собой типичную зависимость  $C_p = f(T)$  для частично кристаллических полимеров. Как видно из рис. 1, описывающую теплоемкость смеси аморфного и кристаллического (в форме I) ПБ,  $C_p^0$  плавно увеличивается от температуры начала измерений 6 К до температуры начала расстеклования аморфной части полимера 260 К



**Рис. 1.** Теплоемкость изотактического полибутина-1:  $ABK$  – кристаллический,  $AB$  – стеклообразный,  $DE$  – высокоэластичный,  $EF$  – жидкий;  $AA'B$  – частично кристаллический (форма I,  $\alpha = 77\%$ ; аморфная часть в стеклообразном состоянии),  $CMPN$  – то же, но аморфная часть в высокоэластичном состоянии;  $NN''N'E$  – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллов формы I (в верхней левой части рисунка эти данные приведены полностью). 1 – наши данные, 2 – данные работы Дейнтона и сотр. [12],  $DE$  – данные Вундерлиха и сотр. [15].

(кривая  $AA'$ ). В температурном интервале расстеклования 260 - 320 К теплоемкость сравнительно резко увеличивается (кривая  $A'CM$ ), а затем вновь плавно возрастает до 350 К – температуры начала плавления кристаллической части полимера (кривая  $MN$ ). Плавление кристаллов формы I ПБ происходит в интервале 350 - 450 К. Этим обусловлена аномальная зависимость теплоемкости и разрыв графика  $C_p^0 = f(T)$  в указанном интервале температуры (кривая  $NN''N'E$ ). Теплоемкость расплава ПБ вновь плавно возрастает с повышением температуры (кривая  $E'F$ ). На рис. 2 представлены температурные зависимости теплоемкости исходного образца ПБ (кривая  $a$ ) и образцов этого полимера, полученных кристаллизацией его расплавов непосредственно в калориметре (кривые  $b$  и  $v$ ). Аморфная часть исходного образца полимера расстекловывается в интервале 220 - 280 К. Кристаллы формы III плавятся в интервале 280 - 385 К, а формы II – в интервале 340 - 420 К. Плавление кристаллов формы III завершается началом кристаллизации аморфной части полимера в кристаллическую форму II. Об этом свидетельствует экзотермический процесс,



**Рис. 2.** Теплоемкость изотактического полибутина-1 (по данным динамической калориметрии, скорость нагревания  $1.7 \times 10^{-2}$  град/с):  $a$  – частично кристаллический  $\alpha = 65\%$ , содержащий кристаллы формы III (гексагональные, 16%) и формы II (тетрагональные, 49%);  $b$  –  $\alpha = 83\%$ , форма II (тетрагональная);  $v$  –  $\alpha = 77\%$ , форма I (ромбоэдрическая); слева теплоемкость тех же образцов в температурном интервале стеклования.

завершающий плавление кристаллов формы III и предшествующий плавлению кристаллов формы II (рис. 2, кривая кажущейся теплоемкости  $ABC$ ).

При быстром охлаждении расплава ( $\sim 0.05$  град/с) до исходной температуры измере-

**Таблица 2.** Термодинамические параметры плавления различных кристаллических форм (III, II, I) изотактического полибутина-1 (в расчете на 100%-ную кристалличность и на 1 моль повторяющихся мономерных звеньев при  $p = 101.325$  кПа)

Кристаллическая форма	Температура начала и конца плавления, К	$T_{\text{пл}}^0$ , К	$\Delta H_{\text{пл}}^0$ , кДж/моль	$\Delta S_{\text{пл}}^0$ , Дж/(моль К)
III	280 - 385	374	10.68	28.6
II	340 - 420	393.0	3.68	9.36
	–	394.7*	4.08*	10.3
I	350 - 450	406.8	7.11	17.5
	–	407.8*	7.01*	17.2

\*Данные работы [13].

Таблица 3. Термодинамические функции полибутина-1 (в расчете на 1 моль повторяющегося звена;  $p = 101.325$  кПа)

$T, K$	$C_p^0$ Дж/(моль К)	$H^0(T) - H^0(0)$ кДж/моль	$S^0(T)$ Дж/(моль К)	$-(G^0(T) - G^0(0))$ кДж/моль
<b>Кристалл ромбоэдрический (форма I, <math>\alpha = 100\%</math>)</b>				
0	0	0	0	0
5	0.1943	0.00023	0.0585	0.00005
10	1.350	0.0037	0.4883	0.0012
15	3.272	0.0150	1.382	0.0057
20	5.480	0.0368	2.620	0.0156
25	7.790	0.0699	4.091	0.0323
30	10.11	0.1147	5.714	0.0567
40	14.86	0.2396	9.272	0.1313
50	19.26	0.4105	13.07	0.2428
100	37.78	1.848	32.26	1.378
150	53.37	4.138	50.62	3.455
200	67.39	7.167	67.95	6.423
250	80.36	10.86	84.39	10.23
298.15	92.85	15.03	99.61	14.67
300	93.33	15.20	100.2	14.85
350	106.3	20.19	115.5	20.25
400	119.3	25.83	130.6	26.40
406.8	121.0	26.65	132.6	27.29
<b>Жидкое состояние</b>				
406.8	136.7	33.76	150.1	27.29
450	144.7	39.83	164.3	34.08
500	153.9	47.29	179.9	42.69
550	163.1	55.22	195.1	52.07
600	172.3	63.61	209.7	62.19
<b>Стеклообразное состояние (<math>\alpha = 0</math>)</b>				
0	0	0	6.7	0
50	19.26	0.4105	19.7	0.576
100	37.78	1.848	38.9	2.04
150	53.37	4.138	57.3	4.46
200	67.39	7.167	74.6	7.76
249	80.10	10.78	90.7	11.8
<b>Высокоэластическое состояние</b>				
249	107.6	10.78	90.7	11.8
298.15	116.7	16.29	110.9	16.8
300	117.0	16.51	111.6	17.0
350	126.2	22.59	130.4	23.1
400	135.5	29.13	147.9	30.0
406.8	136.7	30.06	150.1	31.0

ний (200 К) и последующем нагревании в процессе измерения теплоемкости получили зависимость  $C_p^0 = f(T)$ , которая представлена кривой  $b$  на рис. 2. Расстеклование аморфной части полимера происходит уже в интервале 260 - 320 К. Степень кристалличности образца также увеличилась по сравнению с предыдущим и составляет 83%. Судя по температуре и энталпии плавления, в процессе быстрого охлаждения образовалась кристаллическая форма II.

При медленном охлаждении расплава (~0.015 град/с) от 500 до 200 К и последующем нагревании в процессе измерения теплоемкости получили зависимость  $C_p^0 = f(T)$ , представленную кривой  $a$  на рис. 2. Расстеклование аморфной части полимера происходит в том же температурном интервале, что и предыдущего образца. Степень кристалличности этого образца равна 77%. Температура и энталпия плавления соответствуют параметрам плавления кристаллической формы I [13].

Особенностью всех изученных образцов является равенство теплоемкостей в пределах погрешности измерений при температурах ниже температуры стеклования  $T_c^0$  полимера. Полученные нами значения теплоемкости расплава ПБ в пределах погрешности измерений совпадают с опубликованными Вундерлихом с сотр. [15]. В работе [12] опубликованы результаты измерения теплоемкости ПБ степени кристалличности  $\alpha = 44\%$ ; кристаллическая часть изученного ими образца ПБ представляла собой смесь форм I и II (37% формы I и 7% формы II). В интервале 22 - 33 К наши данные и данные работы [12] различаются в пределах 1%, а в интервале 0 - 22 К наши данные о  $C_p^0$  существенно выше. Однако следует иметь в виду, что авторы работы [12] получили их экстраполяцией теплоемкости по Дебаю. В интервале 200 - 220 К (интервал температуры, предшествующий началу расстеклования) наши данные на ~1.5% меньше, чем у Дейнтона [12], что может быть объяснено влиянием различия степени кристалличности (44 и 65%) на теплоемкость ПБ в этом интервале температуры.

#### Термодинамические параметры плавления ПБ

В зависимости от условий кристаллизации полибутина-1 образуется три типа кристаллов изотактического ПБ: гексагональной, тетрагональной и ромбоэдрической структуры, – которые обозначают обычно как формы III, II, I соответственно [19]. Форма III образуется при кристаллизации аморфного ПБ или растворенного полимера [20, 21], причем в зависимости от природы растворителя вместе с формой III могут образовываться кристаллы формы II [19] или формы I [13].

Можно считать установленным, что форма III не образуется при кристаллизации расплава ПБ [19]. В этом случае образуются формы II или I: при быстром охлаждении — форма II, при медленном — форма I, а иногда их смесь [12]. Например, при кристаллизации расплава в процессе охлаждения калориметра со скоростью 0.05 град/с получили смесь кристаллов II и I в соотношении 40 : 10%. Известно, что форма III термодинамически менее устойчива, чем форма I [13]. Термодинамические параметры непосредственных взаимопревращений форм III → II → I неизвестны, хотя авторы работы [19] наблюдали превращение формы II в форму I, которое происходило при ≈ 300 К в течение 7 сут.

Параметры плавления форм III, II, I измерены в настоящей работе, а также в работе [13]. Результаты приведены в табл. 2. Интервалы плавления определили по температурам начала и конца аномального изменения кажущейся теплоемкости в указанном интервале (рис. 2); за температуру плавления  $T_{пл}^0$  принимали значение, соответствующее максимальной кажущейся теплоемкости в интервале плавления. Энталпию плавления форм III, II, I  $\Delta H_{пл}^0(\alpha)$  измеряли методом непрерывного ввода энергии [22]. При определении энталпии плавления каждой формы проведено по три опыта. Значения  $\Delta H_{пл}^0(\alpha)$  пересчитывали на 100%-ную кристалличность по формуле

$$\Delta H_{пл}^0(\alpha = 100\%) = \Delta H_{пл}^0(\alpha) / \alpha.$$

В табл. 2 приведены средние результаты трех измерений. Энтропию плавления вычисляли по формуле

$$\Delta S_{пл}^0(\alpha = 100\%) = \Delta H_{пл}^0(\alpha = 100\%) / T_{пл}^0.$$

Видно, что наши данные и результаты работы [13] хорошо согласуются между собой. Судя по энтропии плавления, наиболее упорядоченной формой является гексагональная (III), а наименее упорядоченной — тетрагональная (форма II).

#### *Определение степени кристалличности*

Степень кристалличности рассчитывали по уравнению [23]

$$\alpha = 100 [(1 - \Delta C_p^0(\alpha)) / \Delta C_p^0(\alpha = 0)],$$

где  $\Delta C_p^0(\alpha = 0)$  — увеличение теплоемкости при расстекловании полностью аморфного ПБ (например, отрезок BD на рис. 1),  $\Delta C_p^0(\alpha)$  — увеличение теплоемкости при расстекловании частично кристаллического полимера, значение его также получали экстраполяцией (например, отрезок BC на рис. 1). Значения  $\Delta C_p^0(\alpha)$  образцов, содержащих кристаллы формы II и формы I, соответ-

Таблица 4. Термодинамические функции исследуемых олефинов ( $p = 101.325$  кПа)

T, K	Физическое* состояние*	$C_p^0$ , Дж/(моль К)	$H^0(T) - H^0(0)$ , кДж/моль	$S^0(T)$ , Дж/(моль К)	$-[G^0(T) - H^0(0)]$ , кДж/моль	
					$-[G^0(T) - H^0(0)]$ , кДж/моль	
Бутен-1						
0	к	0	0	0	0	0
	с	0	0	12.76	0	
50	к	36.62	0.7412	22.22	0.3692	
	с	41.58	0.8939	41.35	1.174	
100	ж	107.7	7.836	107.8	2.948	
	ж	110.2	18.56	182.0	17.85	
298.15	г	85.65	50.77	306.6	40.63	
300	г	86.06	50.93	307.1	41.20	
400	г	109.0	60.69	335.0	73.32	
500	г	129.4	72.64	361.6	108.2	
600	г	147.0	86.47	386.8	145.6	
цикло-Бутен-2						
100	к	64.42	3.167	52.95	2.127	
200	ж	111.5	20.33	173.6	14.38	
298.15	г	78.91	54.04	300.6	35.58	
300	г	79.33	54.19	301.1	36.13	
400	г	101.8	63.25	327.0	67.55	
500	г	123.0	74.50	352.0	101.5	
600	г	141.1	87.73	376.1	137.9	
транс-Бутен-2						
100	к	61.12	2.949	49.22	1.973	
200	ж	112.1	21.75	167.8	11.80	
298.15	г	87.82	55.16	294.5	32.64	
300	г	88.20	55.32	295.0	33.18	
400	г	108.9	65.19	323.2	64.11	
500	г	128.4	77.08	349.7	97.77	
600	г	145.6	90.77	374.6	134.0	
Этилен						
100	к	71.35	2.947	49.15	1.968	
150	ж	67.25	9.735	109.3	6.664	
200	г	33.47	25.56	202.7	14.99	
298.15	г	43.56	29.35	218.0	35.65	
300	г	43.72	29.42	218.3	36.06	
400	г	53.97	34.31	232.3	58.59	
500	г	63.43	40.19	245.3	82.48	
600	г	71.55	46.94	257.6	107.6	

\* к — кристаллическое, с — стеклообразное, ж — жидкое, г — газообразное состояние.

Таблица 5. Термодинамические параметры исследуемых процессов ( $p = 101.325$  кПа)

$T, K$	Физическое состояние реагентов	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$T, K$	Физическое состояние реагентов	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G^0$ , кДж/моль
<b>Бутен-1 <math>\xrightarrow{1}</math> изотактический полибутен-1</b>					<b>транс-Бутен-2 <math>\xrightarrow{4}</math> изотактический полибутен-1</b>				
0	к; к	-71.8	0	-71.8	0	к; к	-56.3	0	-56.3
	к; с	-68.1	6.7	-68.1		к; с	-52.7	6.7	-52.7
	с; к	-71.8	-12.8	-71.8	100	к; к	-57.4	-17.0	-55.7
	с; с	-68.1	-6.1	-68.1		к; с	-53.8	-10.3	-52.7
100	ж; к	-77.8	-75.5	-70.2	200	ж; к	-70.9	-99.9	-50.9
	ж; с	-74.1	-68.9	-67.2		ж; с	-67.2	-93.2	-48.6
200	ж; к	-83.1	-114	-57.2	298.15	г; к	-96.4	-195	-38.3
	ж; с	-79.5	-107	-58.0		г; в. э	-91.5	-184	-36.8
298.15	г; к	-108	-207	-45.8	400	г; к	-95.7	-193	-18.6
	г; в. э	-103	-196	-44.3		г; в. э	-88.7	-175	-18.6
400	г; к	-107	-204	-25.4	500	г; ж	-83.0	-170	1.9
	г; в. э	-99.7	-187	-24.8	600	г; ж	-80.4	-165	18.6
500	г; ж	-94.0	-182	-3.2	<b>цик-Бутен-2 <math>\xrightarrow{5}</math> бутен-1</b>				
600	г; ж	-91.0	-177	14.7	0	к; к	10.1	0	10.1
	к; с					к; с	10.1	12.8	10.1
<b>Этилен <math>\xrightarrow{2}</math> изотактический полибутен-1</b>					<b>транс-Бутен-2 <math>\xrightarrow{6}</math> бутен-1</b>				
0	к; к	-168	0	-168	100	к; ж	14.8	54.9	9.32
	к; с	-165	6.7	-165	200	ж; ж	8.36	8.40	6.68
100	к; к	-173	-66.0	-166	298.15	г; г	6.86	6.00	5.08
	к; с	-169	-59.4	-163	400	г; г	7.58	8.00	4.38
200	г; к	-212	-338	-144	500	г; г	8.28	9.60	3.48
	г; с	-209	-331	-143	600	г; г	8.88	10.7	2.46
298.15	г; к	-212	-336	-112	<b>цик-Бутен-2 <math>\xrightarrow{3}</math> изотактический полибутен-1</b>				
	г; в. э	-207	-325	-110	0	к; к	15.4	0	15.4
400	г; к	-211	-334	-77.4		к; с	15.4	12.7	15.4
	г; в. э	-204	-317	-77.7	100	к; ж	20.3	58.6	14.5
500	г; ж	-198	-311	-43.2	200	ж; ж	12.2	14.2	9.40
600	г; ж	-196	-306	-12.4	298.15	г; г	11.0	12.1	7.43
<b>цик-Бутен <math>\xrightarrow{3}</math> изотактический полибутен-1</b>					<b>Этилен <math>\xrightarrow{7}</math> бутен-1</b>				
0	к; к	-61.6	0	-61.6	400	г; г	10.9	11.8	6.21
	к; с	-58.0	6.7	-58.0	500	г; г	11.0	11.9	5.04
100	к; к	-62.9	-20.7	-60.8	600	г; г	11.1	12.2	3.81
	к; с	-59.3	-14.0	-57.9	<b>Этилен <math>\xrightarrow{7}</math> бутен-1</b>				
200	ж; к	-74.8	-106	-53.6	0	к; к	-96.8	0	-96.8
	ж; с	-71.1	-99.0	-51.3	100	к; с	-96.8	12.8	-96.8
298.15	г; к	-101	-201	-40.8	200	к; ж	-94.8	9.50	-95.8
	г; в. э	-95.7	-190	-39.2	298.15	г; ж	-129	-223	-84.7
400	г; к	-99.0	-196	-20.5	400	г; г	-105	-129	-66.1
	г; в. э	-92.1	-179	-20.4	500	г; г	-105	-130	-52.9
500	г; ж	-85.7	-172	0.3	600	г; г	-104	-129	-40.0
600	г; ж	-82.6	-166	17.2		г; г	-104	-128	-27.1

ственno равны 4.3 и 5.8 Дж/(моль К). Получилось, что степень кристалличности исходного образца  $\alpha = 65\%$ ; образца, содержащего кристаллы формы II, 83% и образца, содержащего кристаллы формы I, 77%. Состав кристаллической фазы исходного образца вычислили исходя из общей энталпии плавления, а также энталпий плавления содержащихся в образце кристаллических форм III и II:  $\Delta H_{\text{пп}}^0(\alpha; \text{III}) = 1.735 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta H_{\text{пп}}^0(\alpha; \text{II}) = 2.754 \text{ кДж/моль}$  и  $\Delta H_{\text{пп}}^0(\alpha = 100; \text{II}) = 3.68 \text{ кДж/моль}$ . Значения величин получены по данным наших калориметрических измерений. Оказалось, что кристаллическая фаза исходного образца состоит из 16% формы III и 49% формы II.

#### Параметры стеклования и стеклообразного состояния

Температуры начала и конца стеклования определены по графику  $C_p^0 = f(T)$  (рис. 1). Температура стеклования  $T_c^0$  получена по графику зависимости  $S^0(T)$  от  $T$  методом, описанным в работе [24]. Конфигурационная энтропия стекла  $S_k^0$  вычислена по уравнению [24]

$$S_k^0 = \Delta C_p^0(T_c^0) \int_{T_2^0}^{T_c^0} d \ln T,$$

где  $\Delta C_p^0(T_c^0)$  при  $\alpha = 0$ ,  $T_2 = 193 \text{ K}$  – температура Кауцмана. Она найдена из энтропийной диаграммы ПБ (рис. 3). Разность нулевых энталпий стеклообразного и кристаллического (форма I) полимеров  $H_c^0(0) - H_k^0(0)$  определена по уравнению [25]

$$H_c^0(0) - H_k^0(0) = \int_0^{T_m^0} [C_p^0(k) - C_p^0(a)] dT + \\ + \Delta H_{\text{пп}}^0(\alpha = 100),$$

где  $C_p^0(k)$  и  $C_p^0(a)$  – температурные зависимости теплоемкости полимера в кристаллическом (форма I) и аморфном состояниях (кривые ABK и ABDE на рис. 1 соответственно). Обоснования сделанных экстраполяций описаны в работе [26]. Разность  $T_c^0 - T_2^0 = 56 \text{ K}$ , а соотношение  $T_c^0/T_2^0 = 1.29$  – обычные для гибкоцепных полимеров [26]. Таким образом, для изотактического ПБ определены следующие термодинамические параметры стеклования и стеклообразного состояния: интервал стеклообразного состояния 220 - 280 K,  $T_c^0 = (249 \pm 1) \text{ K}$ ;  $\Delta C_p^0(T_c^0)$ ,  $S_k^0$ ,

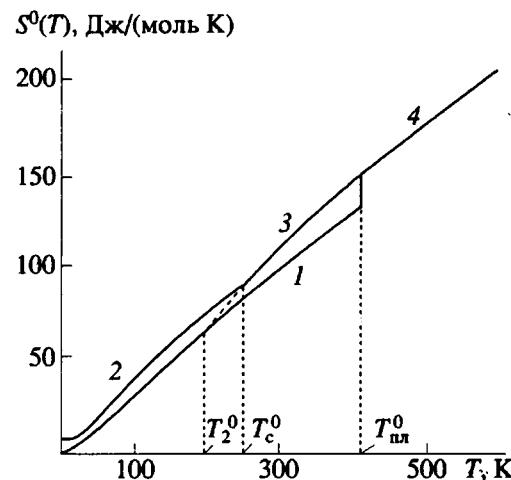


Рис. 3. Энтропийная диаграмма изотактического полибутина-1: 1 – энтропия кристалла, 2 – стекла, 3 – высокоэластического состояния, 4 – жидкости.

$S_c^0(0) = 27.5, 7.0$  и  $6.7 \text{ Дж/(моль К)}$  соответственно,  $H_c^0(0) - H_k^0(0) = 3.71 \text{ кДж/моль}$ .

#### Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций (табл. 3) зависимость  $C_p^0 = f(T)$  для ПБ экстраполировали от 6 к 0 K по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T), \quad (1)$$

где  $D$  – символ функции теплоемкости Дебая;  $n = 1$  и  $\theta_D = 74.62$  – специально подобранные параметры. Уравнение (1) с этими параметрами описывает экспериментальные значения  $C_p^0$  в интервале 8 - 12 K с погрешностью 1.5%. Принимали, что при  $T < 6 \text{ K}$  оно воспроизводит  $C_p^0$  полимера с той же точностью. Расчет  $H^0(T) - H^0(0)$  и  $S^0(T)$  выполняли численным интегрированием зависимостей  $C_p^0 = f(T)$  и  $C_p^0 = f(\ln T)$  соответственно на ЭВМ. Для аморфного состояния полимера по кривой ABDEF, кристаллического – по кривой ABK на рис. 1. Экстраполяция E'F до  $T_c^0$  сделана Вундерлихом [15]. Теплоемкость в этом интервале температуры хорошо описывается уравнением

$$C_p^0(DEF) = 61.73 + 0.1843T.$$

#### Термодинамические характеристики мономеров

Изучению температурной зависимости теплоемкости бутена-1 посвящен ряд работ [6 - 8]. Наиболее достоверными следует считать данные Х. Суга и сотр. [8], недавно изучивших тепло-

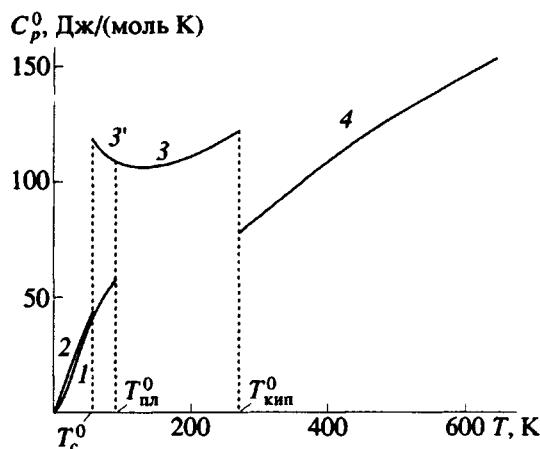


Рис. 4. Теплоемкость бутена-1 (данные работы [8]): 1 – кристаллический, 2 – стеклообразный, 3 – жидкий, 3' – переохлажденный жидкий, 4 – газообразный (идеальный газ, данные работы [5]).

емкость бутена-1 в адиабатическом вакуумном калориметре в области от 5 до 300 К с погрешностью 0.1 - 0.2%. Как видно из рис. 4, бутен-1 способен кристаллизоваться и стекловаться. Определены его температура и энталпия плавления ( $87.87 \pm 0.01$  К и  $3.959 \pm 0.001$  кДж/моль), энтропия стеклообразного бутена-1 при 0 К (12.76 Дж/(моль К)).

В работе [7] сделан пересчет имеющихся в литературе данных о теплоемкости *цис*- и *транс*-бутена-2 [9 - 11] к  $C_s$  – теплоемкости при давлении насыщенного пара (начиная с 200 К введены поправки, обусловленные испарением жидкых олефинов в свободный объем калориметрической ампулы) и приведены таблицы термодинамических характеристик указанных бутенов через 10 К для интервала 0 - 300 К. Однако при расчете функций для *транс*-бутена-2 допущены ошибки. В связи с этим мы пересчитали термодинамические функции и, кроме того, на основании значений теплоемкости бутенов в состоянии идеального газа, температурах и энталпиях парообразования, приводимых в работе [5], выполнили расчет их термодинамических параметров до 600 К. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Поскольку известно [27], что при давлениях до нескольких атмосфер теплоемкость конденсированной фазы практически не зависит от давления, приняли, что  $C_s = C_p^0$ .

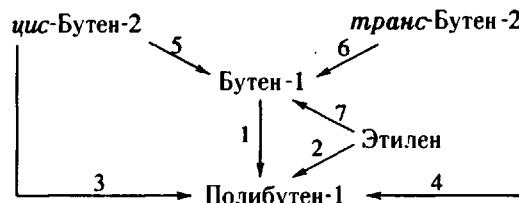
Показано, что *цис*- и *транс*-бутен-2 при охлаждении только кристаллизуются, определены их температуры и энталпии плавления (134.26 и 167.62 К; 7.309 и 9.757 кДж/моль соответственно).

По приводимым в литературе температурным зависимостям теплоемкости кристаллического, жидкого [4] и газообразного [5] этилена, температурам и энталпиям фазовых переходов

нами рассчитаны его термодинамические функции для интервала 0 - 600 К. Они также приведены в табл. 5.

#### Термодинамика процессов, приводящих к получению полибутина-1

Все рассмотренные в работе процессы представлены на схеме, их термодинамические параметры для области температуры 0 - 600 К – в табл. 5.



Энталпии процессов при 298.15 К и  $p = 101.325$  кПа рассчитали по стандартным энталпиям образования мономеров, взятым из работы [5], и энталпии образования изотактического полибутина-1, опубликованной в работе [28]  $\Delta H_f^0(\alpha = 34\%) = -103.3 \pm 0.4$  кДж/моль. Это значение пересчитали для полимера в полностью аморфном и кристаллическом состояниях  $\Delta H_f^0(\alpha = 0)$  и  $\Delta H_f^0(\alpha = 100\%)$  (табл. 5). В расчетах использовали значения  $\Delta H_{f,1}^0$  форм II и I, предположив, что авторы работы [28] изучали ПБ, содержащий кристаллы формы II, образовавшиеся при кристаллизации полимера из раствора [21]. Для других температур энталпии процессов  $\Delta H^0$  вычислили по формуле Кирхгоффа, используя температурные зависимости теплоемкости, температуры и энталпии реагентов (табл. 2 - 4).

Энтропии процессов  $\Delta S^0$  определяли по абсолютным значениям энтропий участников реакций, а функцию Гиббса  $\Delta G^0$  – по значениям  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  для соответствующих температур. Методом Дейнтона [29] по значениям  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  полимеризации оценены верхние предельные температуры  $T_b^0$  прямого превращения бутена-1, *цис*- и *транс*-бутена-2 и этилена в изотактический полибутилен-1 (процессы 1, 3, 4 и 2), соответственно равные 520, 500, 490 и 640 К. При  $T < T_b^0$   $\Delta G^0 < 0$ , при  $T_b^0$   $\Delta G^0 = 0$  и при  $T > T_b^0$   $\Delta G^0 > 0$ . Это означает, что при  $T < T_b^0$  равновесие процессов полимеризации перечисленных мономеров сдвинуто в сторону образования ПБ и образующийся полимер устойчив в отношении деполимеризации; при  $T > T_b^0$  полимер неустойчив в отношении указанных мономеров и при наличии кинетических условий более или менее быстро деполимеризуется.

В отличие от процессов 3 и 4 процессы 5 и 6 превращения *цис*- и *транс*-бутена-2 в бутен-1 имеют нижние предельные температуры  $T^0$  830 и 910 К. В работах [1, 3] показано, что изотактический полибутен-1 получается из *цис*- и *транс*-бутена через процессы их изомеризации в бутен-1, причем выход полимера мал. Это объясняется тем, что, поскольку для процессов 5, 6  $\Delta G^0$  положительна, равновесная концентрация бутена-1 в реакционной смеси мала. Равновесие смещается в сторону повышения концентрации бутена-1 с ростом температуры, так как уменьшается  $\Delta G^0$ . Это должно приводить к увеличению выхода ПБ.

Процесс 7 имеет верхнюю предельную температуру 810 К. Понижение температуры проведения этого процесса приводит к повышению выхода бутена-1.

В заключение благодарим Т.А. Быкову за измерения теплоемкости образца полимера в интервале 6 - 35 К, С.С. Зарудаеву - за измерения  $C_p^0$  полимера в области 200 - 304 К.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кренцель Б.А., Клейнер В.И., Стоцкая Л.Л. Высшие полиолефины. М.: Химия, 1984.
2. Фельдблюм В.Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов. М.: Химия, 1978.
3. Endo K., Ueda R., Otsu T. // Polym. J. 1991. V. 23. № 10. P. 1173.
4. Egan C.J., Kemp J.D. // J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. № 3. P. 1264.
5. Стадл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. С. 347.
6. Aston J.G., Fink H.L., Bestul A.B., Pace E.L., Szasz G.J. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 1. P. 52.
7. Chao J., Hall K.R. // Thermochim. Acta. 1983. V. 64. № 6. P. 285.
8. Takeda K., Yamamuro O., Suga H. // J. Phys. Chem. Solids. 1991. V. 52. № 4. P. 607.
9. Todd S.S., Parks G.S. // J. Am. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 1. P. 134.
10. Scott R.B., Ferguson W.J., Brickwedde F.G. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1944. V. 33. № 1. P. 1.
11. Schlinger W.G., Sage B.H. // Ind. Eng. Chem. 1952. V. 44. № 10. P. 2454.
12. Dainton F.S., Evans D.M., Hoare F.E., Melia T.P. // Polymer. 1962. V. 3. P. 286.
13. Wilski H., Grewer T. // J. Polym. Sci. C. 1964. № 6. P. 33.
14. Bares V., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. P. 861.
15. Gaur U., Wunderlich B.B., Wunderlich B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1983. V. 12. № 1. P. 29.
16. Лебедев Б.В., Литягов В.Я. // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. Горький, 1976. Вып. 5. С. 89.
17. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Vecher A.A. // Thermo-chim. Acta. 1985. V. 92. P. 379 - 381.
18. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1620.
19. Clampitt B.H., Hughes R.H. // J. Polym. Sic. C. 1964. № 6. P. 43.
20. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
21. Андрианова Г.П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974.
22. Lebedev B.V., Kulagina T.G. // J. Chem. Thermodynamics. 1991. V. 23. P. 1097.
23. Годовский Ю.К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
24. Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
25. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 641.
26. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров : Учеб. пособие. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1989. С. 56.
27. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: МГУ, 1966. Ч. 2. С. 231.
28. Joshi R.M., Zwolinski B.J. // Macromolecules. 1968. V. 1. № 1. P. 25.
29. Dainton F.S., Ivin K.J. // Quart. Revs. London. Chem. Soc. 1958. V. 12. № 1. P. 61.

# Thermodynamics of Isotactic Polybutene-1 and of the Processes of Its Formation from Butene-1, *cis*- and *trans*-Butene-2, and Ethylene in the 0 - 600 K Range

B. V. Lebedev\*, L. Ya. Tsvetkova\*, V. G. Vasil'ev\*, V. I. Kleiner\*\*, and B. A. Krentsel'\*\*

*\*Institute of Chemistry, Lobachevskii State University, pr. Gagarina 23,  
Nizhnii Novgorod, 603600 Russia*

*\*\*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29,  
Moscow, 117912 Russia*

**Abstract** – Specific heat  $C_p^0$  of isotactic polybutene-1 in the 6 - 500 K range was studied calorimetrically. Temperatures and enthalpies of melting for different crystalline forms of polybutene-1 were determined with glass transition parameters. Thermodynamic functions  $H^0(T) - H^0(0)$ ,  $S^0(T)$ , and  $G^0(T) - H^0(0)$  were calculated in the range 0 - 600 K. Zero  $S^0(0)$  and configurational  $S_{\text{con}}^0$  entropies of polybutene-1 in glassy state, as well as the differences between zero enthalpies in glassy and crystalline states  $H_g^0(0) - H_c^0(0)$  were estimated. Using these results and data for butene-1, *cis*- and *trans*-butene-2, and ethylene we calculated thermodynamic functions for the following processes: polymerization of butene-1, monomer-isomerization polymerization of *cis*- and *trans*-butene-2 to poly(butene-1), polymerization of ethylene to poly(butene-1), isomerization of *cis*- and *trans*-butene-2 to butene-1, and for dimerization of ethylene to butene-1, in the same range of temperatures at normal pressure.