

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1994, том 36, № 9, с. 1413 - 1423

СИНТЕЗ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:536.7:547.313.5

ТЕРМОДИНАМИКА 4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1, ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 И ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1¹

© 1994 г. Б. В. Лебедев*, Н. И. Смирнова*, В. Г. Васильев*,
Е. Г. Кипарисова*, В. И. Клейнер**

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

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

Поступила в редакцию 23.11.93 г.

Методами калориметрии изучены термодинамические свойства 4-метилпентена-1 и поли-4-метилпентена-1 в области 7 - 670 К. Вычислены термодинамические функции мономера и полимера в области 0 - 600 К, а также термохимические параметры образования 4-метилпентена-1 и поли-4-метилпентена-1 из простых веществ при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа. Обнаружено мезоморфное состояние полимера при $T > T_{\text{пл}}^0$. Рассмотрены энтропийные диаграммы мономера и полимера. Показано, что нулевые энтропии поли-4-метилпентена-1 в стеклообразном и кристаллическом состояниях совпадают с точностью ± 2 Дж/моль К и равны нулю с той же погрешностью. Полученные результаты и литературные данные использованы для расчета термодинамических характеристик ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 для процессов получения полимера из 4-метилпентена-1, а также из цис- и транс-метилпентенов-2. Определены верхние предельные температуры этих процессов. Выполнены расчеты термодинамических параметров синтеза 4-метилпентена-1 из пропилена, а также изомеризации цис- и транс-метилпентенов-2 в 4-метилпентен-1.

ВВЕДЕНИЕ

Поли-4-метилпентен-1 (ПМП) – промышленный полимер [1, 2], образующийся при полимеризации 4-метилпентена-1 (МП) [3], который в свою очередь получают димеризацией пропилена [3]. В настоящее время проводятся систематические исследования возможности получения полиолефинов по реакции мономер-изомеризационной полимеризации “внутренних” олефинов под влиянием катализаторов Циглера-Нatta, протекающей по уравнению [4]



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-05368).

Возможно, что и ПМП может быть получен этим способом из цис- и транс-4-метилпентенов-2. Термодинамические параметры всех перечисленных процессов не изучены. Однако они необходимы прежде всего для возможной оптимизации условий проведения процессов, а также установления принципиальной, с точки зрения термодинамики, возможности превращения цис- и транс-4-метилпентенов-2 в ПМП в реальных физических условиях.

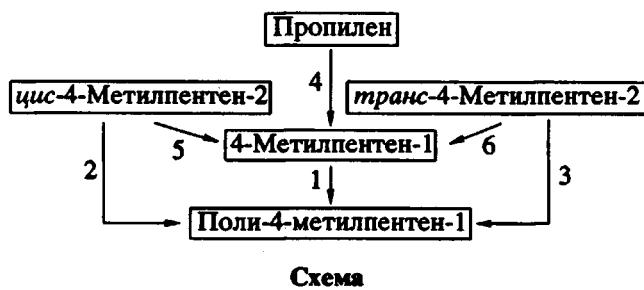
Широко известны особенности физико-химических свойств ПМП [5]. Отметим лишь два из них: плотность полимера в кристаллическом состоянии меньше его плотности в аморфном состоянии [5, 6]; температура стеклования понижается с ростом степени кристалличности полимера

[5, 7]. У абсолютного большинства полимеров этого не наблюдается.

Термодинамические свойства МП изучены недостаточно: неизвестна его энталпия полимеризации, не изучена температурная зависимость теплоемкости; опубликованы лишь стандартная энталпия его образования ΔH_f^0 [8] и температурная зависимость теплоемкости в идеальном газообразном состоянии для области 298 - 1000 К [9].

Теплоемкость, температура и энталпия физических превращений ПМП изучены калориметрически Карапашем и сотр. [10] в области 77 - 540 К, Мелиа и Тайсоном [11] в области 80 - 320 К. Эти данные позволяют лишь приблизительно оценить термодинамические функции полимера, и в частности энтропию, рассчитываемую по третьему началу термодинамики. Для расчета ее абсолютных значений необходимо знать температурную зависимость теплоемкости вещества от возможно более низких температур: 5 - 10 К. Экстраполяция C_p^0 от 77 - 80 К до 0 К может существенно исказить результаты расчетов энтропии. Не изучена температурная зависимость теплоемкости изотропного расплава полимера. Отсутствуют какие-либо термохимические характеристики полимера и термодинамические параметры реакций его получения.

В этой связи целью настоящей работы явилось калориметрическое изучение теплоемкости мономера в области 8 - 330 К и полимера в области 6 - 600 К, выявление и определение термодинамических характеристик физических превращений в МП и ПМП, расчет термодинамических функций мономера и полимера для области 0 - 600 К; измерение энергий сгорания ПМП, расчет термохимических параметров образования мономера и полимера при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа, расчет по полученным результатам и данным литературы термодинамических параметров (энталпий, энтропий, функций Гиббса и др.) для следующих процессов в широкой области температуры:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные образцы

ПМП приготовлены в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Перед помещением в калориметр МП перегоняли под

вакуумом на колонке с 70 теоретическими тарелками. По данным калориметрии и хроматографии образец мономера содержал 3.98 ± 0.2 мол. % цис- и транс-4-метилпентенов-2. Температура плавления МП абсолютной чистоты $T_{\text{пл}}^0 = 118.90 \pm 0.02$ К, исследуемого образца мономера 117.95 ± 0.02 К.

Мономер полимеризовали на титанмагниевом катализаторе. Концентрация катализатора 0.05 мол. % по отношению к массе мономера. Процесс суспензионной полимеризации в среде мономера проводили при 320 К. Полимер отфильтровывали, промывали и высушивали в вакууме до постоянной массы. В результате получен белый сыпучий порошок. По данным элементного анализа получено, %: С 85.71; Н 14.28. Вычислено по формуле повторяющегося звена полимера, %: С 85.63; Н 14.37. Зольность менее 0.02 мас. %.

Методом ГПХ нашли, что $\bar{M}_w = 3.3 \times 10^5$, $\bar{M}_n = 3.2 \times 10^4$. $\bar{M}_w / \bar{M}_n \approx 10$.

Степень изотактичности полимера ~95% (определенена по количеству ПМП, не растворяющегося при кипячении в *n*-гептане).

По данным рентгеноструктурного анализа (прибор ДРОН-2.0) полимер частично кристалличен. По нашим калориметрическим данным степень кристалличности $\alpha = 35\%$.

Аппаратура и методики

Для измерения теплоемкости, температур и энталпий физических превращений в области 5 - 330 К использовали адиабатический вакуумный калориметр с автоматизированной системой поддержания адиабатичности условий измерения. Конструкция калориметра и методики измерений теплоемкости и параметров физических превращений, а также результаты метрологических поверок работы калориметра подробно описаны в работе [12]. Здесь отметим лишь, что температуру измеряли платиновым ($R_0 = 52.07440$ Ом, $\alpha = 0.0039257$) и германиевым (типа ТСГ-2) термометрами сопротивления, время — печатающим хронографом с погрешностью 0.002 с. Теплоемкость калориметрической ампулы (цилиндрический платиновый сосуд емкостью $\sim 10^{-5}$ м³), наполненной сухим гелием до давления 40 Па, плавно изменяется от 0.0280 Дж/К при 10 К до 4.420 при ~330. Чувствительность установки к тепловому импульсу 5×10^{-8} Вт. Надежность работы калориметра проверена измерением теплоемкости эталонных образцов и мер: синтетического лейко-сапфира, бензойной кислоты, *n*-пентана и атактического ПС. В результате установлено, что калориметр и методика измерений позволяют получать C_p^0 веществ в конденсированном состоянии с погрешностью ~1% вблизи 10 К, 0.5% в

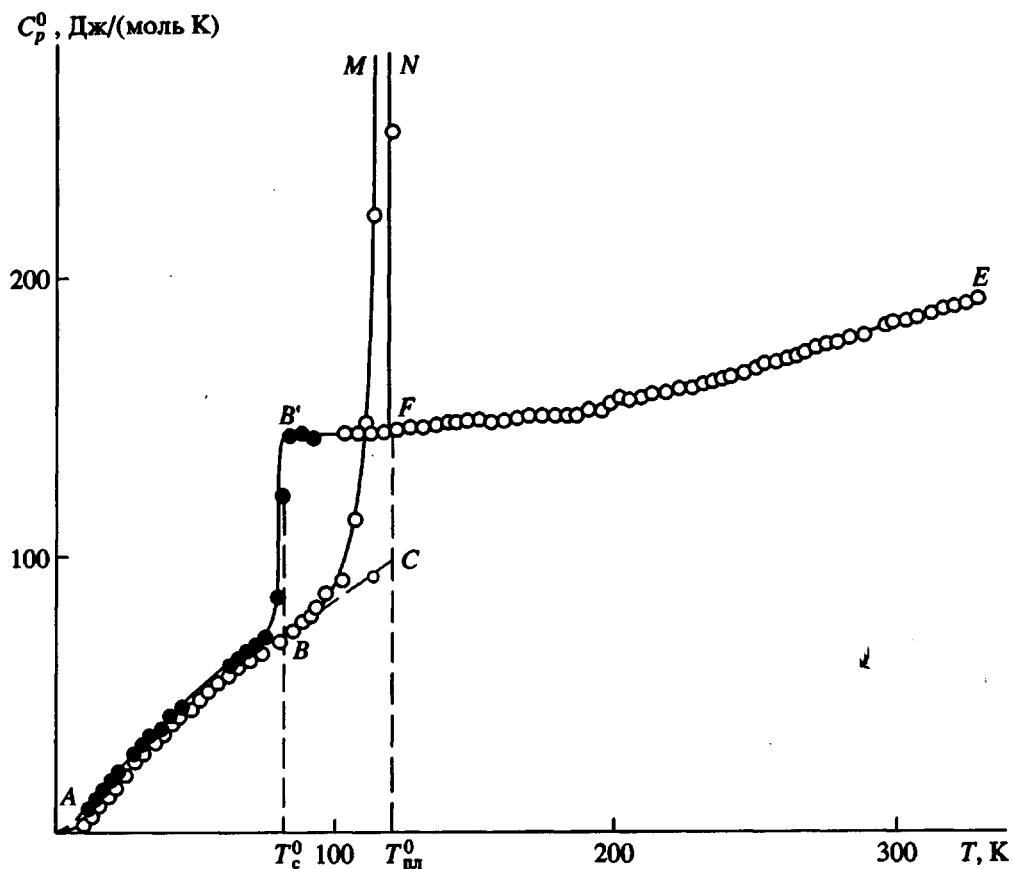


Рис. 1. Теплоемкость МП: ABC – кристаллический, AB – стеклообразный, B'F – переохлажденный жидкий и FE – жидкий.

интервале 10 - 30 К и 0.2% в области 30 - 330 К; температуры физических превращений с погрешностью до 0.02 К и энталпии превращений – с погрешностью около 0.2%.

Теплоемкость полимера в области 310 - 670 К измерена в автоматизированном дифференциальном калориметре, работающем по принципу тройного теплового моста [13] – автоматизированном термоаналитическом комплексе [14]. Чувствительность калориметра 1.3×10^{-2} Дж/К. Погрешность измерений теплоемкости ~1%. Надежность работы калориметра проверена по измерению теплоемкости стандартных образцов синтетического лейко-сапфира, меди особой чистоты, температуре и энталпии плавления индия. В результате выявлено, что аппаратура и методика измерений позволяют получать C_p^0 твердых веществ с погрешностью в пределах 1% в области 200 - 670 К, измерять температуры физических переходов с точностью до 0.1 К, получать энталпии фазовых переходов с погрешностью до 0.8%.

Измерение внутренней энергии ΔU , при сжигании веществ проводили в изотермическом калориметре с бомбой. Конструкция калориметра и методика работы опубликованы в работе [15].

Давление кислорода в бомбе составило 3 МПа. Калибровку калориметра проводили по эталонной бензойной кислоте марки К-2, полученной из Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии им. Д.И. Менделеева (ВНИИМ, Санкт-Петербург): $\Delta U_b = -26443$ Дж/г. В результате установлен энергетический эквивалент калориметра $W = 76195 \pm 2$ Дж/Ом – средний результат 10 определений (указано удвоенное среднеквадратичное отклонение с доверительным интервалом в 95%). После каждого опыта проводили анализ на CO_2 и CO . Точность анализа на CO_2 0.04 мас. %, чувствительность анализа на CO 6×10^{-9} кг. Надежность работы калориметра проверена в опытах по сжиганию эталонной янтарной кислоты, полученной также из ВНИИМ. Измеренное значение ΔH_c^0 совпало с указанным в паспорте с точностью около 0.017%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

Теплоемкость МП и ПМП изучена в адиабатическом вакуумном калориметре в области 8 - 330 К, полимера – методом ДСК (в термоана-

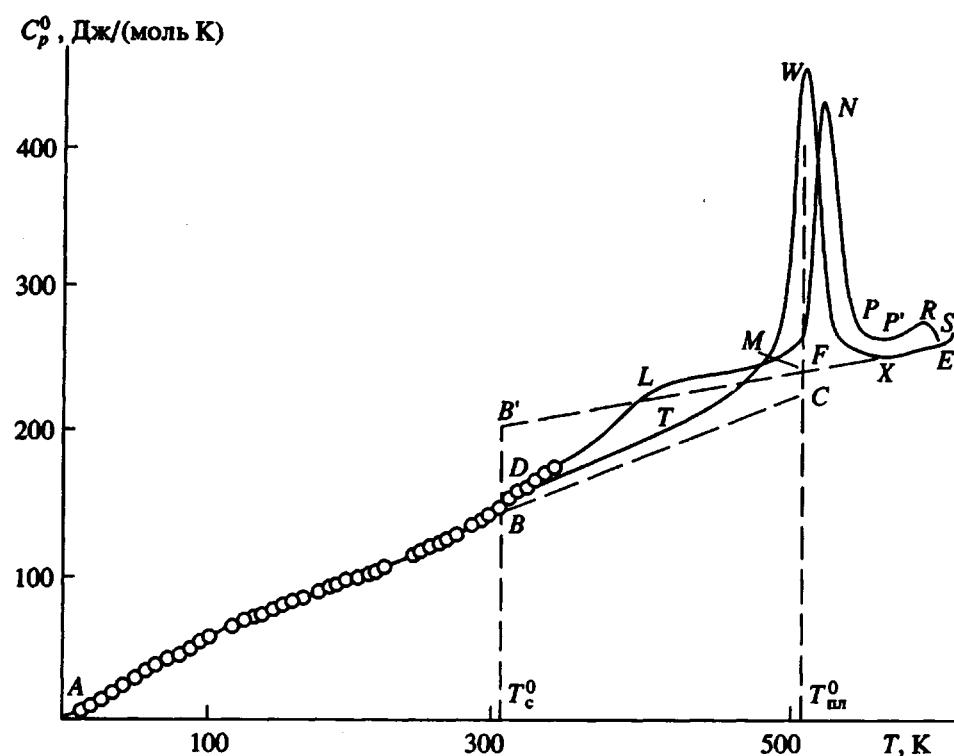


Рис. 2. Теплоемкость ПМП: ABC – 100%-ной кристалличности, AB – стеклообразный, $B'F$ – высокоэластичный, FXE – жидкий (изотропный расплав). $ADLMNPRS$ – теплоемкость исходного (после синтеза и очистки) образца: AB – 35%-ной кристалличности, аморфная часть в стеклообразном состоянии; DLM – той же степени кристалличности, аморфная часть в высокоэластическом состоянии, размытый горб $C_p^0 = f(T)$ связан с полиморфным превращением небольшого количества кристаллов отличной от основной формы; MNP – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления; PRS – теплоемкость расплава, содержащего кондис-кристаллы; $P'RS$ – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кондис-кристаллов. ADT – теплоемкость полимера 40%-ной кристалличности, аморфная часть от 0 до T_c^0 в стеклообразном состоянии, от T_c^0 до 440 К (точка T) аморфная часть в высокоэластическом состоянии; TWX – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления.

литическом комплексе) в области 240 - 670 К. В калориметрическую ампулу адиабатического калориметра было помещено 5.0932 г МП и 2.1615 г ПМП. При изучении C_p^0 полимера калориметрическую ампулу с веществом наполняли до давления 40 Па при комнатной температуре сухим гелием в качестве теплообменного газа. Теплоемкость мономера составляла 70% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом, а полимера – 50%. В 24 сериях измерений для МП получено 136 экспериментальных значений C_p^0 ; для ПМП в 14 сериях измерений – 106. Усреднение экспериментальных точек C_p^0 проводили на ЭВМ. Усредняющие кривые $C_p^0 = f(T)$ вместе с экспериментальными точками C_p^0 представлены на рис. 1 и 2. Разброс экспериментальных точек C_p^0 у мономера и у полимера составлял 0.65% в интервале 5 - 30 К, 0.09% в интервале 30 - 150 К и

0.07% в области 150 - 330 К – это среднеквадратичные отклонения с $\pm 95\%$ -ным доверительным интервалом. Теплоемкость полимера при $T > 310$ К измеряли непрерывно при скорости нагревания калориметра с веществом 3×10^{-2} град/с. Масса полимера, помещенного в калориметр, 0.3861 г. В изученной области температуры МП существует в кристаллическом, стеклообразном, переохлажденном жидком и жидком состояниях (рис. 1). Резкое увеличение теплоемкости в интервале 75 - 85 К связано с расстеклованием мономера, а разрыв графика $C_p^0 = f(T)$ обусловлен плавлением его кристаллов. При охлаждении жидкого МП от $T > T_{\text{пл}}^0$ он всякий раз переохлаждался, а затем стекловался. При последующем нагревании он расстекловывался, а в интервале 90 - 102 К переохлажденная жидкость самопроизвольно и полностью кристаллизовалась. В остальном теплоемкость МП не имеет каких-либо особенностей: теплоемкость мономера в крис-

Таблица 1. Некоторые результаты опытов по изучению ПМП в дифференциальном сканирующем калориметре (скорость нагревания 8.3×10^{-2} град/с, скорость охлаждения – 8.0×10^{-2} град/с)

Опыт, №	ΔT , К	α , %	$\Delta T_{\text{пл}}^0$, К	$T_{\text{пл}}^0$, К	$\Delta H_{\text{пл}}^0(\alpha)$, кДж/моль	$C_p^0(600\text{ K})$, Дж/(моль К)
1	240 - 606	35	470 - 557	521.7	3.511	269
2	290 - 619	40	450 - 560	518.2	4.184	287
3	240 - 596	40	450 - 550	510.1	4.010	265
4	250 - 610	40	450 - 550	507.8	4.044	255
5	350 - 670	40	450 - 550	508.5	4.100	255

Примечание. ΔT – интервал температуры, в котором изучен образец полимера; α – степень кристалличности образца; $\Delta T_{\text{пл}}^0$ – интервал температуры, в котором происходило плавление кристаллической части полимера; $\Delta H_{\text{пл}}^0(\alpha)$ – энталпия плавления полимера степени кристалличности α ; $C_p^0(600\text{ K})$ – теплоемкость расплава полимера при 600 К.

Таблица 2. Термодинамические параметры плавления МП и ПМП* ($p = 101.325$ кПа)

Соединение	$T_{\text{пл}}^0$, К	$\Delta H_{\text{пл}}^0$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{пл}}^0$, Дж/(моль К)	$\Delta C_p^0(T_{\text{пл}}^0)$, Дж/(моль К)
МП	118.90 ± 0.05	4.93 ± 0.17	41.5 ± 1.4	45.6 ± 0.5
ПМП ($\alpha = 100$)	508	10.24	19.5	11.5

* Для ПММ $\Delta H_{\text{пл}}^0$, $\Delta S_{\text{пл}}^0$ и $\Delta C_p^0(T_{\text{пл}}^0)$ рассчитаны на 1 моль повторяющегося звена, $M = 84.156$.

таллическом, стеклообразном и жидкоком состояниях плавно увеличивается с ростом температуры.

Теплоемкость исходного образца ПМП изучена в области температуры от 7 до 606 К. Расплав полимера охлаждали от 606 до 290 К и вновь измеряли теплоемкость до температуры 619 К, затем процедуру охлаждения расплава и нагревания образца проделали еще 3 раза. Результаты экспериментальных наблюдений сведены в табл. 1 (опыты 1 - 5). В опытах 1 - 4 четко проявилось расстеклование аморфной части полимера, которое всякий раз происходило в интервале 270 - 320 К. Оно выражалось в относительно более быстром возрастании C_p^0 с повышением температуры в этом интервале, по сравнению с ростом ее в области температуры, предшествующей началу расстеклования. Во всех опытах наблюдали плавление кристаллической части ПМП, которому соответствовали эндотермы на кривых $C_p^0 = f(T)$.

Температурные интервалы плавления и температуры плавления, соответствующие максимальным значениям кажущейся теплоемкости в интервале плавления, приведены в табл. 1. У исходного образца полимера (опыт 1), кроме расстеклования и плавления, на кривой $C_p^0 = f(T)$ проявились две аномалии теплоемкости: одна – в интервале 260 - 490 К (между температурами стеклования и плавления), вторая – в интервале 575 - 600 (при температурах выше температурно-

го интервала плавления, т.е. в расплаве полимера) (рис. 2). Избыточная энталпия расплава из-за этой аномалии 0.7 кДж/моль. Во всех последующих опытах эти аномалии не воспроизвелись (табл. 1, опыты 2 - 4). Температурные зависимости теплоемкости в области от температуры конца расстеклования и до температуры начала плавления в опытах 2 - 4 совпадают в пределах 1.5%. Такова же приблизительно и погрешность измерений теплоемкости в этой области температуры. Теплоемкость расплава полимера плавно увеличивается с ростом температуры в опытах 4 и 5. Однако численные значения C_p^0 понижались от первого к четвертому опыту, а в опытах 4 и 5 теплоемкости расплавов совпадают. При 600 К значение C_p^0 от первого к четвертому и пятому опытам понизилось на ~5.5% (табл. 1).

На рис. 2 представлена зависимость $C_p^0 = f(T)$, полученная в опыте 5. Ранее аномалии C_p^0 в интервале между T_c^0 и $T_{\text{пл}}^0$ выявили Карап и сотр. [10] при измерении теплоемкости. При изучении C_p^0 в термодинамически равновесных условиях она проявлялась четко и по форме $C_p^0 = f(T)$ напоминала фазовый переход первого рода. В случае наших измерений, проведенных в динамическом режиме, ее проявление не столь четко. Авторы работы [10] предположили, что ее появление связано с присутствием в образце полимера небольшого количества другой кристаллической моди-

фикации наряду с основной, образующейся при синтезе ПМП. Свое предположение они основывали на том, что полиолефинам в очень большой степени свойственен полиморфизм [16]. В самом деле в настоящее время для ПМП известны пять кристаллических модификаций [5]. По мнению Каира и сотр. [10], обнаруженная аномалия C_p^0 обусловлена плавлением этой кристаллической примеси или ее переходом в другое кристаллическое состояние. Аномалия C_p^0 в расплаве полимера связана, по-видимому, с разрушением кондис-кристаллов – мезоморфных состояний полимеров, открытых Вундерлихом [6]. Понижение C_p^0 расплавов полимера обусловлено, вероятно, присутствием в них и разрушением небольших количеств кондис-кристаллов, уменьшающихся от опыта к опыту. В опытах 4 и 5 (табл. 1), вероятно, получена температурная зависимость теплоемкости изотропного расплава ПМП.

Полученные нами данные с C_p^0 ПМП в области 77 - 300 К на ~1% ниже данных Каира и сотр. [10], а данные Мелия и Тайсона [11], наоборот, всюду выше данных авторов работы [10] от 0.5 до 1.7% при разбросе экспериментальных значений C_p^0 в 2%.

Термодинамические параметры плавления

Термодинамические параметры плавления МП представлены в табл. 2, ПМП – в табл. 1 и 2. За температуру плавления мономера 100%-ной чистоты $T_{\text{пл}}^0$ и температуру плавления изученного образца приняты соответственно температуры тройных точек МП 100%-ной чистоты T_0^0 и изученного образца T_1^0 . Эти две температуры найдены по калориметрически измеренным термодинамически равновесным температурам плавления мономера T_F^0 в зависимости от доли расплава F . Экспериментально измерены 6 значений T_F^0 в интервале значений F от 1.2 до 5.2. График зависимости T^0 от F^{-1} представляет собой прямую, хорошо интерпретируемую уравнением $T_F^0 = T_0^0 - F^{-1}(T_0^0 - T_1^0)$. Значение T_0^0 получено подстановкой в это уравнение $F^{-1} = 0$, а $T_1^0 = 117.85 \text{ K}$ – значения $F^{-1} = 1$. Разность $T_0^0 - T_1^0 = -\Delta T_{\text{пл}}^0 = 1.05 \pm 0.02 \text{ K}$ представляет собой понижение температуры плавления мономера 100%-ной чистоты из-за присутствия в нем примесей в количестве $x_2 = 3.98 \text{ мол. \%}$. Хроматографически показано, что это изомерные *цис*- и *транс*-4-ме-

тилпентены-2. Расчет x_2 выполнен по уравнению России [17]

$$-\ln(1 - x_2) = A \Delta T_{\text{пл}}^0 (1 + B \Delta T_{\text{пл}}^0 + \dots), \quad (1)$$

где $A = \Delta H_{\text{пл}}^0 / R(T_{\text{пл}}^0)^2 = 0.04194 \text{ K}^{-1}$, $B = (T_{\text{пл}}^0)^{-1} - \Delta C_p^0 / 2 \Delta H_{\text{пл}}^0 = 0.003786 \text{ K}^{-1}$ – первая и вторая криоскопические константы МП соответственно; ΔC_p^0 – увеличение теплоемкости мономера при переходе его из кристаллического в жидкое состояние при $T_{\text{пл}}^0$ (отрезок BB' , рис. 1); R – универсальная газовая постоянная.

Поскольку свойства этих изомеров близки, полагаем, что хотя содержание 4-метилпентена-2 в МП составляет ~4%, это не вносит заметных искажений в физико-химические свойства основного вещества, полученные калориметрически.

Интервал плавления исходного образца ПМП несколько уже, чем у образцов, полученных кристаллизацией при охлаждении его расплавов (табл. 1). В качестве температур плавления образцов приняты значения, соответствующие максимальным кажущимся теплоемкостям в интервалах их плавления. Температура плавления убывает на ~14 K от полученной в первом опыте для исходного образца к полученной в четвертом опыте. $T_{\text{пл}}^0$ в опытах 4 и 5 практически совпадают. Подобное явление наблюдали и авторы других работ.

Энталпия плавления кристаллической части образца, полученная в опыте 1, меньше, чем в опытах 4 и 5, причем в опытах 4 и 5 значения $\Delta H_{\text{пл}}^0$ – практически одинаковы. Это соответствует степеням кристалличности α (табл. 1). Рентгенограммы (ДРОН-2.0, трубка БСВ-23 с медным катодом при напряжении на трубке 30 кВ и токе 20 mA, $\text{Cu}K_\alpha$, фильтр – никелевая фольга) исходного образца ПМП и полученных охлаждением его расплавов идентичны. Положения всех надежно зарегистрированных дифракционных максимумов (4.25; 4.82; 5.27; 6.51; 9.20 ... и др.) совпадают. Однако в случае образцов, закристализованных при охлаждении расплавов, они имеют большую интенсивность и лучшую разрешенность. Это свидетельствует о большей степени кристалличности этих образцов по сравнению с исходным, что соответствует и калориметрическим определениям α . Значения α вычисляли по уравнению

$$\alpha = 100 \Delta H_{\text{пл}}^0(\alpha) / \Delta H_{\text{пл}}^0 (\alpha = 100), \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}^0(\alpha)$ и $\Delta H_{\text{пл}}^0 (\alpha = 100)$ – энталпии плавления полимера степеней кристалличности α и $\alpha = 100\%$.

Значения $\Delta H_{\text{пл}}^0(\alpha)$ определяли калориметрически по обычной методике [18], а в качестве $\Delta H_{\text{пл}}^0(\alpha = 100)$ использовали значение, полученное Карапешем [10] (табл. 2). Энтропию плавления $\Delta S_{\text{пл}}^0$ вычисляли по энталпии $\Delta H_{\text{пл}}^0(\alpha = 100)$ и температуре плавления. За $T_{\text{пл}}^0$ приняли температуру, полученную в опытах 4 и 5 для образцов ПМП, соответствующих, по нашему мнению, термодинамически равновесному состоянию полимера в большей степени, чем другие из использованных в наших экспериментах. Увеличение теплоемкости $\Delta C_p^0(T_{\text{пл}}^0)$ при $T_{\text{пл}}^0$ получено графически (рис. 2, отрезок CF).

Параметры стеклования и стеклообразного состояния

Температура стеклования T_c^0 , разность нулевых энтропий $S_c^0(0) - S_k^0(0)$ и энталпий $H_c^0(0) - H_k^0(0)$ стеклообразного и кристаллического состояний МП и ПМП, а также увеличение теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^0(T_c^0)$ мономера и полимера представлены в табл. 3. Мономер расстекловывался в интервале 75 - 85 К, полимер - 270 - 320 К. Температура стеклования найдена графически по зависимости энтропии мономера и полимера от температуры по методу Алфорда и Дола [19]. Увеличение теплоемкости при расстекловании определено графически (рис. 1 и 2, отрезки BB'). Разности нулевых энталпий и энтропий для МП и ПМП вычислены по уравнениям (3) и (4) [20, 21]

$$H_c^0(0) - H_k^0(0) = \int_0^{T_c^0} [C_p^0(k) - C_p^0(a)] dT + \Delta H_{\text{пл}}^0, \quad (3)$$

$$S_c^0(0) - S_k^0(0) = \int_0^{T_c^0} [C_p^0(k) - C_p^0(a)] d\ln T + \Delta S_{\text{пл}}^0, \quad (4)$$

где $C_p^0(k)$ и $C_p^0(a)$ - температурные зависимости C_p^0 кристаллических и аморфных (стеклообразных или переохлажденных жидкых) мономера и

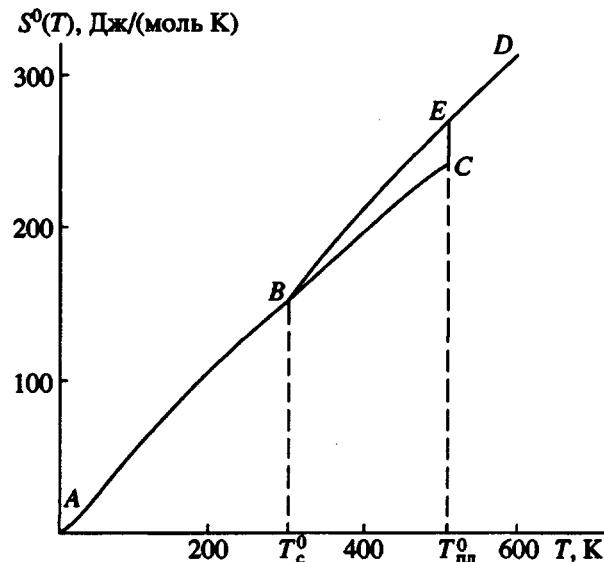


Рис. 3. Энтропийная диаграмма ПМП: ABC – энтропия полимера в кристаллическом состоянии, AB – в стеклообразном, BE – в высокоэластическом и ED – жидким; CE – энтропия плавления.

полимера между 0 и $T_{\text{пл}}^0$. Как и следовало ожидать, $H_c^0(0) > H_k^0(0)$ для обоих изученных соединений; $S_k^0(0)$ для мономера равна нулю, а для полимера получилось, что $S_c^0(0) - S_k^0(0) = 0$ в пределах экспериментальных погрешностей измерений, допущений и расчетов (они подробно рассмотрены в работах [20 - 22]). Из этого следует, что $S_c^0(0) \approx S_k^0(0)$, хотя обычно для полимеров $S_c^0(0) > S_k^0(0)$, причем, для многих из них различие $S_c^0(0) - S_k^0(0) \approx S_c^0(0)$ составляет приблизительно половину от энтропии плавления полимера 100%-ной кристалличности.

При оценке абсолютных значений энтропий кристаллических полимеров значением $S_k^0(0)$ обычно пренебрегают, хотя, строго говоря, энтропия кристаллического полимера при $T = 0$ не равна нулю, например, из-за того, что полимер представляет собой смесь макромолекул разной массы. Однако энтропия смешения, относящаяся к полимеру в любом физическом состоянии,

Таблица 3. Параметры стеклования и стеклообразного состояния МП и ПМП* ($p = 101.325$ кПа)

Соединение	$T_c^0, \text{К}$	$S_c^0(0) - S_k^0(0), \text{Дж}/(\text{моль К})$	$H_c^0(0) - H_k^0(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$\Delta C_p^0(T_c^0), \text{Дж}/(\text{моль К})$
МП	80.5 ± 0.5	14.8	2.5	68.0
ПМП ($\alpha = 0$)	300 ± 1	0	2.7	61

* Для ПМП $S_c^0(0) - S_k^0(0)$, $H_c^0(0) - H_k^0(0)$ и $\Delta C_p^0(T_c^0)$ рассчитаны на 1 моль повторяющегося звена полимера.

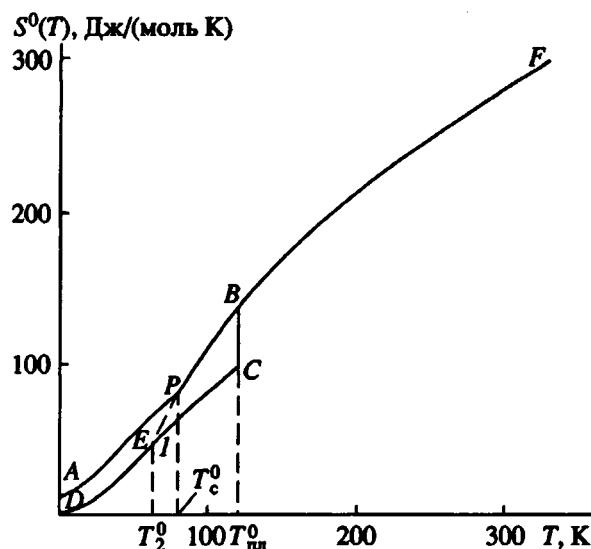


Рис. 4. Энтропийная диаграмма МП: AP – энтропия стекла, DC – кристалла, EPB – переохлажденной жидкости, BF – жидкости; BC – энтропия плавления.

близка к нулю в случаях, если степень его полимеризации более ста [20, 23]. Вклад других факторов в $S_k^0(0)$ высокополимеров также пренебрежительно мал [23]. У изученного ПМП среднечисленная степень полимеризации $P_n = 381$ и, следовательно, $S_k^0(0) = 0$. Получилось, что нулевые энтропии ПМП в аморфном и кристаллическом состояниях равны нулю. Основная причина этого заключается, по-видимому, в том, что при уменьшении степени кристалличности полимера увеличивается его плотность [6]. Это приводит, с одной стороны, к нарушению дальнего порядка, а с другой – к увеличению ближнего порядка в полимере. Оба фактора влияют на значения энтропии в противоположных направлениях и, вероят-

но, компенсируют ее изменение. На рис. 3 представлена диаграмма значений энтропии ПМП в интервале температуры от 0 до T_c^0 . Абсолютные значения энтропии полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях одинаковы (рис. 3, кривая AB). Это обусловлено тем, что у них $S^0(0) = 0$, а также еще и тем, что теплоемкость кристаллического и стеклообразного полимера в этом интервале температуры одинакова. Лишь при $T < (25 - 30)$ К значения C_p^0 полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях несколько различаются [24] и это приводит к небольшим различиям энтропий при соответствующих температурах.

Энтропийная диаграмма мономера (рис. 4) по форме обычна для веществ, существующих в аморфном и кристаллическом состояниях. Температура Кауцмана $T_2^0 = 62$ К; соотношение $T_c^0/T_2^0 = 1.30$ совпадает с обычным значением 1.29 ± 0.14 [24], разность $T_c^0 - T_2^0 = 18.5$ К в ~ 2.7 раза меньше обычного значения 50 К для многих мономерных и полимерных веществ [24]. Конфигурационная энтропия стекла $S_{\text{конф}}^0 = 17.8$ Дж/моль К вычислена по формуле [25]

$$S_{\text{конф}}^0 = \int_{T_1}^{T_c^0} \Delta C_p^0(T_c^0) d \ln T \quad (5)$$

($\Delta C_p^0(T_c^0)$ взято из табл. 3).

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций – энталпии $H^0(T) - H^0(0)$, энтропии $S^0(T)$ и функции Гиббса $-[G^0(T) - H^0(0)]$ – теплоемкость МП и ПМП экстраполировали от температуры начала

Таблица 4. Термодинамические функции МП и ПМП* при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа

Вещество	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
МП	Жидкий	182.2	39.67	281.6	44.29
ПМП	Кристаллический	139.2	22.19	150.9	22.80

* Для ПМП в расчете на 1 моль повторяющегося мономерного звена.

Таблица 5. Термохимические параметры образования ПМП и МП при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа

Вещество (физическое состояние)	$-\Delta H_c^0$, кДж/моль	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	$-\Delta S_f^0$, Дж/(моль К)	ΔG_f^0 , кДж/моль	K_p^0
ПМП (в. э)	3901.4 ± 1.8	174.7 ± 1.8	666.7 ± 1.2	24.1 ± 2.4	-9.7 ± 1.0
ПМП (к)	3898.7 ± 1.8	177.4 ± 1.8	666.7 ± 1.2	21.4 ± 2.4	-8.7 ± 1.0
МП (ж)	3996.0	80.04	546.0	79.8	-32.2

Примечание. в. э – высокоэластичное состояние; к – кристаллическое; ж – жидкое. В расчетах использовали данные табл. 4.

измерений до 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T), \quad (6)$$

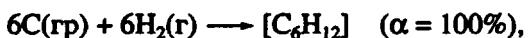
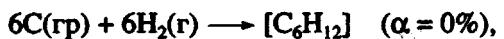
где n и θ_D – специально подобранные параметры, а D – символ функции теплоемкости Дебая.

Для МП в кристаллическом и стеклообразном состояниях в уравнении (6) $n = 4$, а $\theta_D = 86.78$ К и 83.24 К соответственно; для ПМП $n = 2$, а $\theta_D = 69.35$ К. С подобранными параметрами n и θ_D уравнение (6) описывает экспериментальные значения теплоемкости мономера в интервале 11 - 18 К с погрешностью $\pm 1.8\%$ для кристаллического состояния и $\pm 1.5\%$ для стеклообразного; полимера в интервале 5 - 10 К с погрешностью $\pm 1.7\%$. При расчете функций принимали, что уравнение (6) воспроизводит теплоемкость мономера и полимера в интервале температуры от 0 до (5 - 11) К с той же погрешностью. Результаты расчетов представлены в табл. 4. (Подробные данные для всех физических состояний мономера и полимера в области температуры 0 - 670 К введены в банк данных "Термопол", содержащий термодинамические свойства мономеров и полимеров; они могут быть высланы по запросу.)

Энталпия сгорания

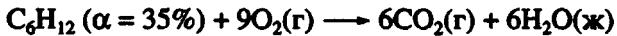
и термохимические параметры образования

В табл. 5 представлены энталпия сгорания и термохимические параметры образования ПМП, соответствующие следующим процессам:



где C(гр) – углерод в форме графита.

Энергия сгорания ПМП ($\alpha = 35\%$) измерена в 7 опытах. Масса образцов в каждом опыте составляла 0.2965 - 0.3149 г. Эти количества полимера смешивали приблизительно с таким же количеством парафина и сжижали. Общее количество энергии, выделившейся в опытах по сжиганию, было 28133 - 29489 Дж. Отношение масс CO₂, найденных в продуктах сгорания и вычисленных по уравнению сгорания, составляло 99.25 - 99.34%. При последующих расчетах полагали, что сгорание полимера было полным и соответствовало уравнению



В скобках указаны физические состояния реагентов: ж – жидккий, г – газообразный; полимер – частично кристаллический ($\alpha = 35\%$).

Среднее значение энергии сгорания при стандартном давлении $p = 101.325$ кПа $\Delta U_f^0 = -3893.0 \pm 1.8$ кДж/моль. Вносили обычные термохимические поправки – на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания вещества и образование раствора HNO₃. По дан-

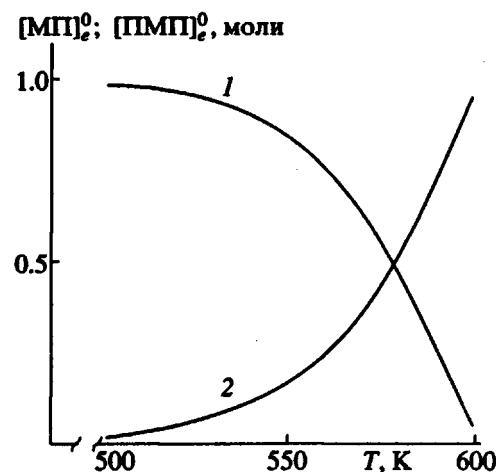


Рис. 5. Содержание термодинамически равновесных количеств мономера (1) и полимера (2) в зависимости от температуры.

ным о ΔU_c^0 ПМП вычисляли энталпию сгорания ΔH_c^0 ($\alpha = 35\%$) = -3900.5 ± 1.8 кДж/моль. Исходя из полученного значения ΔH_c^0 ($\alpha = 35\%$), рассчитывали энталпию образования ПМП той же степени кристалличности: ΔH_f^0 ($\alpha = 35\%$) = -175.6 ± 1.8 кДж/моль при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа. При этих условиях у частично кристаллического полимера аморфная часть находится в высокоэластическом состоянии. Значения энталпий образования жидкой воды, газообразной двуокиси углерода, а также энтропии элементов C(гр) и H₂(г), необходимые для расчетов, взяты из работы [26]. Полученные значения ΔH_c^0 ($\alpha = 35\%$) использовали для расчетов энталпии сгорания полимера в высокоэластическом ΔH_c^0 ($\alpha = 0\%$) и кристаллическом ΔH_c^0 ($\alpha = 100\%$) состояниях (табл. 5). Там же приведены термохимические параметры образования мономера.

Термодинамические параметры процессов (по табл. 6)

Реакции полимеризации МП, цис- и транс-4-метилпентена-2 в ПМП в массе и реакция димеризации пропилена в МП имеют верхние предельные температуры $T_{\text{пп}}^0 = 590, 540, 530$ и 570 К. Численные значения $T_{\text{пп}}^0$ найдены графически по пересечению зависимостей энталпий и энтропийных факторов реакций от температуры: $\Delta H^0 = f(T)$ и $T\Delta S^0 = f(T)$. Значения ΔH^0 и ΔS^0 взяты из табл. 6. При $T < T_{\text{пп}}^0$ равновесие процессов 1 - 4 сдвинуто в сторону образования продуктов реакций, так как в этой области температур $\Delta G^0 < 0$.

Таблица 6. Термодинамические параметры реакций (схема) при $p = 101.325$ кПа

T, K	Физическое состояние реагентов	$-\Delta H^0, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta S^0, \text{ Дж/(моль К)}$	$-\Delta G^0, \text{ кДж/моль}$
4-Метилпентен-1 \rightarrow поли-4-метилпентен-1				
0	к; к	80	0	80
0	к; с	77	0	77
0	с; к	82	15	82
0	с; с	80	15	80
100	к; к	82	28	79
100	к; с	79	28	76
100	п. ж; к	85	60	79
100	п. ж; с	83	60	77
200	ж; к	93	111	70
200	ж; с	90	111	68
298.15	ж; к	97	131	58
298.15	ж; с	95	131	56
400	г; к	124	214	39
400	г; в. э	117	200	37
500	г; к	122	209	17
500	г; в. э	112	188	18
600	г; ж	105	176	-0.7
цис-4-Метилпентен-2 \rightarrow поли-4-метилпентен-1				
298.15	ж; к	90	134	50
298.15	ж; с	88	134	48
400	г; к	118	220	30
400	г; в. э	111	205	29
500	г; к	116	215	8.5
500	г; в. э	114	215	6
600	г; ж	100	183	-10
транс-4-Метилпентен-2 \rightarrow поли-4-метилпентен-1				
298.15	ж; к	86	130	48
298.15	ж; с	83	130	45
400	г; к	115	216	28
400	г; в. э	107	202	26
500	г; к	113	214	6
500	г; в. э	103	194	6
600	г; ж	97	182	-12
2-Пропилен \rightarrow 4-метилпентен-1				
0	к; к	80	0	80
0	к; с	77	-15	77
100	к; к	89	112	77
100	ж; п. ж	85	80	77
200	ж; ж	87	100	68
298.15	г; ж	121	250	46
400	г; г	92	162	27
500	г; г	92	161	11
600	г; г	91	160	-5
цис-4-Метилпентен-2 \rightarrow 4-метилпентен-1				
298.15	ж; ж	-7	3	-8
400	г; г	-6	5	-8
500	г; г	-6	7	-9
600	г; г	-4	8	-9
транс-4-Метилпентен-2 \rightarrow 4-метилпентен-1				
298.15	ж; ж	-12	1	-12
400	г; г	-10	2	-11
500	г; г	-9	5	-11
600	г; г	-8	7	-12

Примечание. п. ж – переохлажденное жидкое состояние.

С понижением температуры численные значения функции Гиббса увеличиваются, что в свою очередь приводит к резкому увеличению выхода продуктов рассматриваемых реакций. Это хорошо видно на примере изменения термодинамически равновесных концентраций мономера $[M]_e^0$,

и его полимера $[PM]_e^0$ от температуры в реакции $M\rightleftharpoons PM$ (рис. 5). Расчет концентраций выполнен по данным табл. 6 и уравнениям (7) и (8):

$$[M]_e^0 = \exp(\Delta G^0/RT), \quad (7)$$

$$[PM]_e^0 = 1 - \exp(\Delta G^0/RT), \quad (8)$$

которые следуют из изотермы Вант-Гоффа $\Delta G^0 = -RT \ln K^0$ и соотношения между термодинамической константой равновесия K^0 и равновесной концентрацией мономера в полимерно-деполимеризационном равновесии

$$K^0 = 1/[M]_e^0 [27].$$

Энталпии и энтропии процессов 1 - 4 всюду отрицательны, причем их численные значения увеличиваются с ростом температуры. Видно также, что на них заметно влияют физические состояния реагентов.

Реакции полимеризации цис- и транс-4-метилпентенов-2 не имеют ни верхней, ни нижней предельной температуры, что характерно для процессов, у которых $\Delta H^0 > 0$, а $\Delta S^0 < 0$ [27]. По этой причине изменение функции Гиббса в таких процессах положительно. В рассматриваемых процессах 5 - 6 ΔG^0 имеют небольшие положительные значения $\Delta G^0 < 10$ кДж/моль. Это означает, что в равновесной реакционной смеси изомеров присутствует небольшое количество МП. В этом случае сдвиг равновесия возможен при условии лишь непрерывного удаления МП из реакционной смеси, например, при его полимеризации в ПМП, т.е. то, что и происходит при изомерной полимеризации цис- и транс-олефинов-2 в полиолефины-1 [4]. Из-за близости значений теплопроводности МП и цис-транс-изомеров 4-метилпентена-2 влияние температуры на ΔH^0 и ΔS^0 реакций неэффективно, что и проявляется в слабом или даже практически отсутствующем влиянии температуры на ΔG^0 . Влияние давления также неэффективно, так как обе реакции не сопровождаются изменением числа молей реагентов.

Энталпии процессов вычислили по энталпиям образования МП [8], цис- и транс-метилпентенов-2 [28], пропилена [28] и ПМП, полученной в настоящей работе для $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа. При других температурах ΔH^0 рассчитали по формуле Кирхгоффа. Необходимые значения энтропий реагентов для расчета ΔS^0 взяты из работы [28] и получены нами в этой работе.

Выражаем благодарность Д.Г. Фаминскому за участие в измерении теплоемкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Процесс производства поли-4-метилпентена-1. ВО Лицензиторт СССР. М., 1982.
2. Состояние и перспективы развития производства малотоннажных полимеров за рубежом. Обзорная информация. М.: НИИТЭХим, 1974. С. 108.
3. Кренцель Б.А., Клейнер В.И., Стоцкая Л.Л. Высшие полиолефины. М.: Химия, 1984. С. 63.
4. Endo K., Ueda K., Otsu J. // Polym. J. 1981. V. 23. № 10. P. 1173.
5. Кузьмин Н.Н., Матухин Е.И., Поликарпов В.М., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 63.
6. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Химия, 1976. С. 133.
7. Ranly B.G., Chan K.S. // J. Polym. Sci. 1962. V. 58. № 166. P. 545.
8. Bartolo H.F., Rossini F.D. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 1685.
9. Connell J.E., Hales J.L., Martin J.F. // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 1869.
10. Karasz F.E., Bair H.E., O'Reilly J. // Polym. J. 1967. V. 8. № 10. P. 547.
11. Melya T.R., Tyson A. // Makromol. Chem. 1967. B. 109. S. 87.
12. Лебедев Б.В., Литягов В.Я. // Межвуз сб. "Термодинамика органических соединений". 1976. Вып. 5. С. 89.
13. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1620.
14. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
15. Лебедев Б.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1978.
16. Corradini P., Avitabile G. // Eur. Polym. J. 1968. V. 4. № 3. P. 2.
17. Александров Ю.И. Точная криометрия органических соединений. М.: Химия, 1975.
18. Lebedev B.V., Yevstropov A. // Makromol. Chem. 1984. B. 185. № 6. S. 1235.
19. Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 4774.
20. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 641.
21. Рабинович И.Б., Лебедев Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2025.
22. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 416.
23. Gutrow J. // Zs. Phys. Chem. B. 1963. V. 221. P. 153.
24. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972.
25. Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139.
26. Термохимические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1965 - 1972. Вып. 1 - 5.
27. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: Горьк. ун-т, 1989.
28. Стапл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.

Thermodynamic Properties of 4-Methylpentene-1, Poly(4-methylpentene-1), and the Polymerization of 4-Methylpentene-1

B. V. Lebedev*, N. N. Smirnova*, V. G. Vasil'ev*, E. G. Kiparisova*, and V. I. Kleiner**

*Institute of Chemistry, Lobachevski State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

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

Abstract – Thermodynamic properties of 4-methylpentene-1 and poly(4-methylpentene-1) were studied in temperature range from 7 to 670 K and their thermodynamic functions were calculated in the 0 - 600 K interval. The thermochemical parameters were calculated for the formation of 4-methylpentene-1 and poly(4-methylpentene-1) from simple substances at $T = 298.15$ K and $p = 101.325$ kPa. The polymer exhibits a mesomorphic state at $T > T_m^0$. The entropy diagrams of the monomer and polymer are analyzed. It is shown that the zero-temperature entropies of poly(4-methylpentene-1) in the glassy and crystalline states coincide to within ± 2 J/(mol K) and equal zero within the same accuracy. Using the experimental values and the data available in the literature, the thermodynamic characteristics ΔH^0 , ΔS^0 , and ΔC^0 for the polymerization of 4-methylpentene-1 and *cis*- and *trans*-methylpentene-2 were calculated, and the upper critical solution temperatures for these polymers were determined. The thermodynamic parameters were calculated for the synthesis of 4-methylpentene-1 from propylene, and for the isomerization of *cis*- and *trans*-methylpentene-2 into 4-methylpentene-1.