

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИ-3-МЕТИЛБУТЕНА-1 И РЕАКЦИИ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ В ОБЛАСТИ 0–640 К¹

© 1997 г. Н. Н. Смирнова*, Б. В. Лебедев*, 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. Топчиева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 07.05.96 г.

Принята в печать 21.08.96 г.

Калориметрическими методами изучены термодинамические свойства поли-3-метилбутена-1: теплоемкость, термодинамические параметры плавления, параметры стеклования и стеклообразного состояния, энергия сгорания полимера. По полученным и литературным данным вычислены термодинамические функции полимеров в кристаллическом, стеклообразном, высокоэластическом и жидкокристаллическом состояниях, энталпии сгорания и термохимические параметры образования при $T = 298.15$ К и давлении 101.325 кПа. Рассчитаны энталпия, энтропия и свободная энергия полимеризации 3-метилбутена-1 для области 0–640 К и оценена верхняя предельная температура полимеризации.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших полимеров высших полиолефинов является поли-3-метилбутен-1 (ПМБ), благодаря ряду его ценных в практическом отношении свойств [1]. Однако его термодинамические свойства изучены недостаточно, хотя они необходимы для дальнейшей работы по оптимизации технологий синтеза, переработки и использования полимера. К настоящему времени опубликованы лишь температуры плавления и стеклования ПМБ [2–4]. Однако эти данные достаточно противоречивы. Например, температура плавления полимера, по результатам работ [3, 4], располагается в интервале 503–583 К.

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости, температур и энталпий физических превращений ПМБ в области 8–640 К, измерение энергии сгорания полимера, расчет по полученным данным термодинамических функций, термохимических характеристик образования полимера из простых веществ в аморфном и кристаллическом состояниях и термодинамических параметров реакции получения ПМБ полимеризацией 3-метилбутена-1 в области 0–640 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый образец ПМБ приготовлен в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН по методике [1]. Найдено, %: С 85.85, Н 15.07; вычислено, %: С 85.63, Н 14.37. Образец имел $M_n = 3.0 \times 10^5$ дл/г в декалине при 408 К, степень изотактичности 95% (определенна по методике [1]). По данным РСА (прибор ДРОН-2.0) полимер частично кристаллический. По нашим калориметрическим данным степень кристалличности $\alpha = 70\%$.

Для изучения температурной зависимости теплоемкости, температур и энталпий физических превращений в области 8–340 К использовали теплофизическую установку ТАУ-1 – адиабатический вакуумный калориметр [5], а в интервале 220–640 К – термоаналитический комплекс АДКТМ – динамический калориметр, работающий по принципу тройного теплового моста [6]. Конструкция ТАУ-1 и методика работы описаны в работе [5]. По результатам калибровки и поверки установлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах – в пределах 2%; при повышении температуры до 40 К она уменьшается до 0.4 и до 0.2% в области 40–340 К [5]. Конструкция АДКТМ и методика измерений опубликованы в работе [7]. Погрешность измерения C_p° составляет 1–4%. Однако, поскольку в интервале 220–340 К теплоемкость веществ измеряется в адиабатическом вакуумном и в динамическом калориметрах и условия измерения

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-07-89026).

C_p° в динамическом калориметре подбираются так, чтобы результаты измерений C_p° на обоих калориметрах совпадали, полагаем, что погрешность измеренной C_p° в АДКТМ при $T > 340$ К равна 0.5–1.5%.

Энергию сгорания ПМБ измеряли в изотермическом калориметре марки В-08, усовершенствованном в НИИХимии при Нижегородском государственном университете. Конструкция калориметра, методика работы, результаты калибровок и поверок описаны в работе [8]. Отметим лишь, что при поверке калориметра по сжиганию эталонной янтарной кислоты, приготовленной в НИИМетрологии им. Д.И. Менделеева (Санкт-Петербург), получено значение энергии сгорания ее, соответствующее паспортному с погрешностью 0.017%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

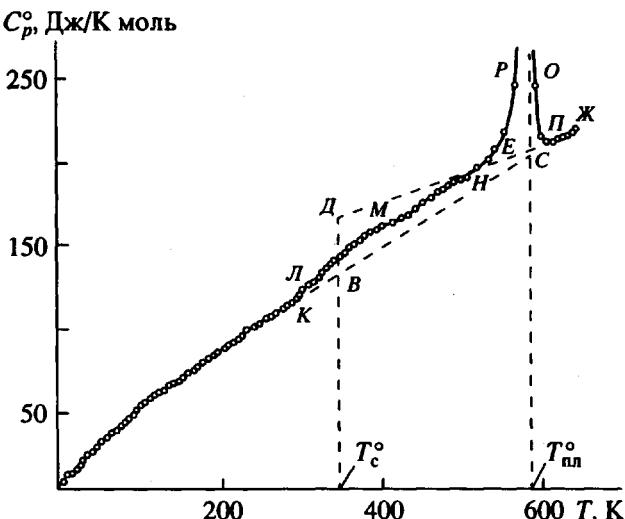
В калориметрическую ампулу адиабатического калориметра помещали 0.3325×10^{-3} кг ПМБ, в калориметрическую ампулу динамического калориметра – 0.2832×10^{-3} кг, теплоемкость ПМБ составляла ~50% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом. В 16 сериях измерений получено 102 экспериментальных значения C_p° . Усреднение экспериментальных точек C_p° прово-

дили на ЭВМ. Усредняющая кривая $C_p^\circ = f(T)$ вместе с экспериментальными точками C_p° представлена на рисунке. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек C_p° от усредняющей кривой составляло 0.7% в интервале 9–30 К, 0.09% в области 30–150 К и 0.07% в диапазоне 150–330 К.

Теплоемкость полимера при $T > 310$ К измеряли в режиме непрерывного нагрева калориметра с веществом при скорости нагревания 1.7×10^{-2} и 3.3×10^{-2} град/с. Видно, что в целом теплоемкость полимера увеличивается с ростом температуры. Расстеклование аморфной части образца происходило в интервале 300–370 К (участок КМ), плавление кристаллической части – в области 500–610 К. Некоторая нерегулярность изменения C_p° от T в диапазоне 370–500 К (участок МН) связана, по-видимому, с процессами рекристаллизации при нагревании полимера. Температурная зависимость теплоемкости в области 8–300 К не имеет каких-либо особенностей: теплоемкость плавно увеличивается с повышением температуры. На температурной зависимости расплавов наблюдали небольшие эндотермы, располагающиеся на кривых $C_p^\circ = f(T)$ сразу после окончания плавления. Например, у исходного образца ПМБ она имела место в интервале 605–620 К, максимальное значение теплоемкости $C_{p,\max}^\circ = 230.0$ Дж/моль К соответствует температуре 612 К. Отклонение теплоемкости от ее нормального значения при этой температуре составляет ~8 Дж/моль К. Еще одной особенностью теплоемкости расплавов является разброс кривых $C_p^\circ = f(T)$ жидкости в пределах ~10% при измерениях теплоемкости после охлаждения расплавов до $T < 640$ К. По-видимому, это можно объяснить сохранением некоторой структуры в полимере после плавления его кристаллической части и ее последующим разрушением, требующим энергетических затрат. Подобное явление наблюдалось, например, и у поли-4-метилпентена-1 [9].

Термодинамические параметры плавления

Проведено четыре опыта по определению термодинамических характеристик плавления. Во всех опытах плавление полимера заканчивалось при 610 К, но начало плавления происходило в интервале 500–540 К. Получилось, что температуры плавления ПМБ располагаются в области 569–584 К. Они взяты, как это принято в динамической калориметрии [10], соответствующими максимальным значениям кажущейся теплоемкости полимера в интервале плавления; за $T_{\text{пл}}^\circ$ принято значение 584 К. Отметим, что $C_{p,\max}^\circ$



Теплоемкость изотактического поли-3-метилбутина-1: АКВС – кристаллический, АКВ – стеклообразный, ДЕ – высокоэластичный, ЕПЖ – жидкий, АКЛМЕ – теплоемкость полимера 70%-ной кристалличности: на участке АКЛ – аморфная часть полимера в стеклообразном состоянии, ЛМН – в высокоэластичном; КЛМ – теплоемкость в температурном интервале расстеклования, НРОП – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления.

изменялись от опыта к опыту в зависимости от скорости нагревания калориметра с веществом от 384.4 до 569.4 Дж/моль К. Энталпии плавления измерены для образцов степеней кристалличности 50, 70, 81 и 89%. Получены соответственно значения $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ (α) 3.04 кДж/моль, 4.23, 4.91 и 5.31. Они пересчитаны для полимера 100%-ной кристалличности, и средний результат для $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ составляет 6.04 ± 0.04 кДж/моль. Энтропия плавления $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ} = 10.3$ Дж/К моль вычислена по значениям $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ ($\alpha = 100$) и $T_{\text{пл}}^{\circ}$. Увеличение теплоемкости при плавлении $\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пл}}^{\circ}) = 2.7$ Дж/моль К получено графически (рисунок, отрезок СП).

Отметим, что в работе [3] для ПМБ приведен температурный интервал 513–583 К, в котором располагаются температуры плавления полимера. Минскер и сотрудники [4] для образца изотактического ПМБ 95%-ной кристалличности приводят $T_{\text{пл}}^{\circ} = 545$ К.

Параметры стеклования и стеклообразного состояния

Интервал стеклования $\Delta T_c^{\circ} = 300$ –370 К найден графически (рисунок, точки K и M – начало и конец стеклования); температура стеклования также получена графически ($T_c^{\circ} = 327$ К) по излому графика $S^{\circ}(T) = f(T)$ по методу Алфорда и Дола [11]. Найденное таким способом значение T_c° удовлетворительно согласуется с опубликованными в книге Андриановой [2] $T_c^{\circ} = 327$ К. Увеличение теплоемкости при T_c° $\Delta C_p^{\circ}(T_c^{\circ}) = 32.1$ Дж/моль К получено графически (отрезок ВД). Разность нулевых энталпий полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях и нулевая энтропия вычислены по формулам

$$H_c^{\circ}(0) - H_k^{\circ}(0) = \int_0^{T_c^{\circ}} \left\{ C_p^{\circ}(k) - C_p^{\circ}(a) \right\} dT + \Delta H_{\text{пл}}^{\circ} \quad (1)$$

$$S_c^{\circ}(0) = \int_0^{T_c^{\circ}} \left\{ C_p^{\circ}(k) - C_p^{\circ}(a) \right\} d\ln T + \Delta S_{\text{пл}}^{\circ}, \quad (2)$$

где $C_p^{\circ}(k)$ и $C_p^{\circ}(a)$ – температурные зависимости теплоемкости кристаллического, аморфного ПМБ. Эти зависимости в свою очередь получали по экспериментальным данным о теплоемкости полимера в частично кристаллическом состоянии по

методике, подробно описанной в работе [12]. Интересно, что нулевая энтропия стеклообразного полимера получилась равной нулю. Строго говоря, она в пределах погрешностей эксперимента, сделанных допущений и расчетов равна нулевой энтропии полимера в кристаллическом состоянии, которая для высокополимеровпренебрежительно мала [13]. По-видимому, равенство нулю остаточной энтропии стеклообразного ПМБ связано с тем, что для него характерны те же особенности, что и для поли-4-метилпентена-1 [9]: рост плотности полимера с уменьшением степени кристалличности и увеличение ближнего порядка с разрушением дальнего порядка. В результате этих двух эффектов происходит увеличение энтропии при разрушении дальнего порядка и уменьшение ее при возрастании ближнего порядка. Это может приводить к компенсации изменений энтропии, поскольку указанные факторы действуют в противоположных направлениях [9].

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций (табл. 1) теплоемкость полимера экстраполировали от 8 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^{\circ} = nD(\theta_D/T), \quad (3)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, специально подобранные параметры, а $n = 1$ и $\theta_D = 51.98$ К. С этими параметрами уравнение (3) описывает экспериментальные значения C_p° в интервале 8–15 К с погрешностью приблизительно $\pm 1.8\%$. При расчете функций полагали, что уравнение (3) воспроизводит теплоемкость полимера в интервале 0–8 К с той же погрешностью. Расчет функций выполнен по данным о температурной зависимости теплоемкости, температурам и энталпиям физических превращений по известным методикам [14] с использованием зависимостей $C_p^{\circ} = f(T)$ и $C_p^{\circ} = f(\ln T)$ (рисунок) и данных о

$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ и $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$.

Энталпия сгорания и термохимические параметры образования

Измерена энергия сгорания изотактического ПМБ 70%-ной кристалличности (аморфная часть образца в стеклообразном состоянии). По полученным данным вычислены энталпии сгорания и образования полимера ΔH_c° ($\alpha = 70\%$) = $-3256.0 \pm \pm 2.5$ кДж/моль и ΔH_f° ($\alpha = 70\%$) = $-140.7 \pm \pm 2.5$ кДж/моль при $T = 298.15$ К и стандартном

Таблица 1. Термодинамические функции изотактического ПМБ

<i>T, K</i>	<i>C^o_p</i> , Дж/моль К	<i>H^o(T)–H^o(0)</i> , кДж/моль	<i>S^o(T)</i> , Дж/моль К	<i>–[G^o(T)–H^o(0)]</i> , кДж/моль
Кристаллическое состояние				
0	0	0	0	0
5	0.564	0.00074	0.190	0.00021
10	2.874	0.00902	1.241	0.00339
15	4.873	0.0288	2.813	0.01345
20	7.390	0.05992	4.582	0.03172
25	10.35	0.1056	6.608	0.05965
30	13.18	0.1641	8.736	0.09795
40	18.84	0.3253	13.33	0.2080
50	23.60	0.5383	18.07	0.3650
100	46.08	2.290	41.45	1.854
150	64.65	5.068	63.72	4.490
200	81.70	8.729	84.67	8.204
250	99.00	13.26	104.8	12.94
298.15	116.2	18.47	123.8	18.44
300	117.0	18.69	124.5	18.67
350	132.8	24.94	143.8	25.38
400	148.5	31.97	162.5	33.04
450	163.9	39.78	180.9	41.62
500	179.4	48.36	199.0	51.12
550	194.5	57.71	216.8	61.52
584	204.7	64.50	228.7	69.09
Жидкое состояние				
584	206.0	70.54	239.1	69.09
600	210.0	73.87	244.7	72.97
640	216.2	82.40	258.5	83.03
Стеклообразное состояние*				
327	125.9	21.97	135.0	22.16
Высокоэластическое состояние				
327	158.0	21.97	135.0	22.16
350	161.7	25.64	145.8	35.39
400	171.2	33.97	168.0	33.25
450	180.6	42.76	188.7	42.17
500	189.9	52.03	208.3	52.10
584	206.0	68.65	239.1	70.90

* Для области 0–327 К значения функций такие же, как и для кристаллического состояния.

давлении. Далее по уравнениям

$$\Delta H_c^o(k) = \Delta H_c^o(\alpha) + (1 - \alpha)\Delta H_{pl}^o(298.15 \text{ K}) \quad (4)$$

$$\Delta H_c^o(a) = \Delta H_c^o(\alpha) - \alpha\Delta H_{pl}^o(298.15 \text{ K}) \quad (5)$$

(α – степень кристалличности, выраженная в долях единицы) вычислены энталпии сгорания и

образования для полимера в полностью кристаллическом и аморфном состояниях. По $\Delta H_{pl}^o (\alpha = 100\%)$ и температурным зависимостям теплопроводности в кристаллическом и аморфном состояниях рассчитано значение $\Delta H_{pl}^o (\alpha = 100\%) = 1.9 \text{ кДж/моль}$ при 298.15 К, необходимое для расчетов энталпий сгорания и образования

Таблица 2. Термодинамические параметры полимеризации 3-метилбутена-1 в изотактический ПМБ в массе ($p = 101.325 \text{ кПа}$)

$T, \text{ К}$	Физическое состояние мономера и полимера*	$-\Delta H_n^\circ, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta S_n^\circ, \text{ Дж/моль К}$	$-\Delta G_n^\circ, \text{ кДж/моль}$
0	к; к	71	0	71
	к; с	70	0	70
100	к; к	73	20	71
	к; с	72	20	70
200	ж; к	84	112	61
	ж; с	83	112	60
298.15	г; к	112	211	49
	г; с	111	211	48
400	г; к	112	211	28
	г; в. э	109	206	27
500	г; к	111	210	6
	г; в. э	107	201	6
600	г; ж	104	198	-14
640	г; ж	104	196	-22

* к – кристаллическое, с – стеклообразное, ж – жидкое, в. э – высокоэластическое, г – газообразное.

ПМБ в стеклообразном и кристаллическом состояниях. Расчет выполнен по уравнению

$$\Delta H_{\text{пл}}^\circ(298.15 \text{ K}) = \Delta H_{\text{пл}}^\circ(T_{\text{пл}}^\circ) + \int_{T_{\text{пл}}^\circ}^{298.15 \text{ K}} [C_p^\circ(a) - C_p^\circ(k)] dT \quad (6)$$

Энтропии образования полимера в тех же физических состояниях определяли по значениям энтропий полимера и энтропии углерода в форме графита и газообразного водорода, взятым из работы [15]. Функция Гиббса образования $\Delta G_f^\circ(298.15 \text{ K})$ вычислена по энталпии и энтропии образования при тех же физических условиях. При $T = 298.15 \text{ K}$ и $p = 101.325 \text{ кПа}$ для кристаллического ПМБ $\Delta H_c^\circ = -3255.4 \pm 2.5 \text{ кДж/моль К}$,

$\Delta H_f^\circ = -141.3 \pm 2.5 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S_f^\circ = -557.8 \pm 2.0 \text{ Дж/моль К}$, $\Delta G_f^\circ = 25.0 \pm 3.0 \text{ кДж/моль}$; для стеклообразного соответственно -3257.3 ± 2.5 , -139.4 ± 2.5 , -557.8 ± 2.0 , 26.9 ± 3.0 .

Термодинамические параметры полимеризации

В табл. 2 приведены термодинамические параметры полимеризации 3-метилбутена-1. Энталпия полимеризации при 298.15 К и стандартном давлении вычислена по энталпиям образования полимера (настоящая работа) и мономера [16].

При других температурах $\Delta H_n^\circ(T)$ рассчитывали по формуле Кирхгоффа по данным табл. 1 для полимера и результатам, содержащимся в работе [17] для мономера. Энтропии полимеризации ΔS_n° определяли по абсолютным значениям энтропий ПМБ (табл. 1) и мономера [17]. Функцию Гиббса полимеризации вычисляли по энталпии и энтропии процесса. Видно, что ΔH_n° и ΔS_n° всюду отрицательны и их абсолютные значения увеличиваются с повышением температуры; функция Гиббса полимеризации отрицательна. Она уменьшается с ростом температуры, а при верхней предельной температуре T_b° меняет знак с минуса на плюс. $T_b^\circ = 572 \text{ K}$ найдена графически по пересечению зависимостей $\Delta H_n^\circ(T) = f(T)$ и $T\Delta S_n^\circ = f(T)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кренцель Б.А., Клейнер В.И., Стоцкая Л.А. Высшие полиолефины. М.: Химия, 1984.
- Андронова Г.П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974.
- Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 202.
- Минскер К.С., Лиакумович А.Г., Сангалов Ю.А., Свирская О.В., Коробейникова В.Н., Газизов А.Х. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2751.

5. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
6. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1620.
7. Гусев Б.В., Вечер А.А., Кантарович И.И., Далидович С.В. // Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1988. С. 72.
8. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: МГУ, 1966. Т. 2. С. 63.
9. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Васильев В.Г., Кипарисова Е.Г., Клейнер В.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1413.
10. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия. 1964.
11. Alford S., Dole M. // J. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
12. Рабинович И.Б., Лебедев Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2025.
13. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 3. С. 641.
14. Лебедев Б.В. Термодинамика полимеров. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1989.
15. Термохимические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1965–1972. Вып. 1–5.
16. Сталл О., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
17. Chao J., Hall K.R. // Thermochim. Acta. 1983. V. 64. № 6. P. 285.

Thermodynamics of Poly(3-methyl-1-butene) and the Polymerization of 3-Methyl-1-butene in the Temperature Range 0–640 K

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

* Research Institute of Chemistry, Nizhnii Novgorod State University, pr. Gagarina 23/5, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

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

Abstract—The thermodynamic properties of poly(3-methyl-1-butene) (heat capacity, the thermodynamic parameters of melting, glass transition, and glassy state, and the energy of the polymer combustion) were studied by calorimetric measurements. On the basis of the experimental values and the published data, the thermodynamic functions of the polymer in the crystalline, glassy, rubberlike, and liquid states, the enthalpies of combustion, and the thermochemical parameters of PMB formation at $T = 298.15$ K and $p = 101.325$ kPa were calculated. The enthalpy, entropy, and the Gibbs free energy for the polymerization of 3-methyl-1-butene were calculated in the temperature range 0–640 K, and the upper critical temperature of polymerization was estimated.