

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1,2,3-ПОЛИТРИХЛОРБУТАДИЕНА В ОБЛАСТИ 0–340 К¹

© 2002 г. Т. А. Быкова, Б. В. Лебедев

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 20.03.2001 г.

Принята в печать 29.05.2001 г.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости 1,2,3-политрихлорбутадиена в интервале 7–340 К с погрешностью ~0.2%; выявлены релаксационные переходы в диапазоне 200–340 К и определены их термодинамические характеристики; вычислены термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T)-H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T)-H^\circ(0)$ для области 0–340 К, а также стандартная энтропия образования полимера ΔS_f° из простых веществ при 298.15 К. Выполнено сравнение полученных результатов с соответствующими литературными данными для изомерного 1,1,2-политрихлорбутадиена и полибутадиена-1,4.

ВВЕДЕНИЕ

Изомеры политрихлорбутадиена (ПТХБ) – 1,1,2-ПТХБ и 1,2,3-ПТХБ – хорошо растворимые, высокомолекулярные полимеры, содержащие в своем составе легко подвижные аллильные атомы хлора, благодаря которым они могут вступать в различные химические реакции, в том числе и с другими полимерами [1]. Это открывает возможности химической модификации данных полимеров и, в частности, синтеза интерполимеров [2]. Кроме того, изомерные 1,1,2-ПТХБ и 1,2,3-ПТХБ являются исходными полимерами для синтеза карбиноидных структур по реакции щелочного дегидрохлорирования [3], содержащих преимущественно α -карбин при дегидрохлорировании 1,1,2-ПТХБ и β -карбин при дегидрохлорировании 1,2,3-ПТХБ. Недавно выполнено калориметрическое изучение обеих упомянутых карбиноидных структур [4]. Изучены также термодинамические свойства 1,1,2-ПТХБ и интерполимера, образующегося при взаимодействии этого полимера с полиэтиленимином [5]. 1,2,3-ПТХБ не изучен, хотя термодинамические функции его необходимы для оценки термодинамических параметров реакции получения из него карбиноидной структуры, содержащей β -карбин.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-40012) и Министерства науки Российской Федерации (решение от 15.01.1996 г).

E-mail: lebedevb@ichem.unn.runnet.ru (Лебедев Борис Владимирович).

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ 1,2,3-ПТХБ в области 5–340 К, выявление физических превращений при его нагревании и охлаждении и определение их термодинамических характеристик; вычисление термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T)-H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T)-H^\circ(0)$ для области 0–340 К, а также стандартной энтропии образования полимера ΔS_f° из простых веществ при 298.15 К; сравнение его термодинамических характеристик с соответствующими данными для изомерного 1,1,2-ПТХБ и полибутадиена-1,4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец 1,2,3-ПТХБ получен в ИНЭОС РАН (Москва) И.И. Воинцевой по реакции радикальной полимеризации мономера по методике [3]. Полимер очищали двукратным переосаждением его из бензола в этанол, отфильтровывали и сушили в вакууме. $M_w = 3.7 \times 10^4$; $[\eta] = 0.13$ дл/г в бензоле при 293 К. Найдено, %: С 31.72; Н 2.21; Cl 65.34; вычислено, %: С 30.51; Н 1.92; Cl 67.57. По данным ПМР-спектроскопии, полимер содержал 96% звеньев 1,4-транс-структуры и около 4% цис-структуры.

Для измерения теплоемкости в области 5–340 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр, сконструированный и изготовленный в АОЗТ “Термис” (Менделеево Московской обл.) [6]. Надежность

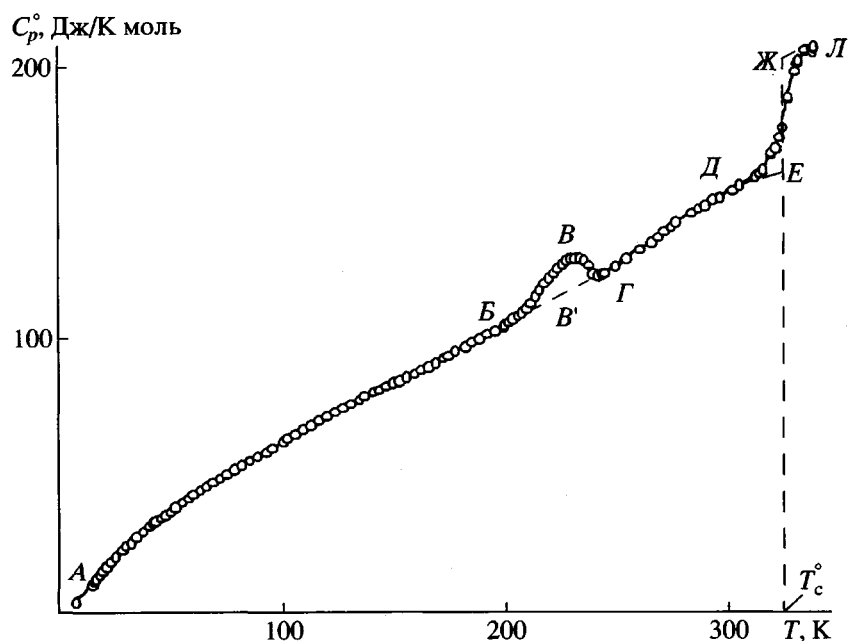


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости 1,2,3-политрихлорбутадиена: *АВВГЕ* – стеклообразный; *ЖЛ* – высокоэластический; *БВГ* – теплоемкость в температурном интервале аномалии C_p° ; *БВ'Г* – нормальный ход теплоемкости; *ДЛ* – теплоемкость в интервале стеклования; *ЕЖ* – увеличение теплоемкости при расстекловывании.

работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта РФ. Из анализа полученных результатов следует, что погрешность измерения C_p° при гелиевых температурах находится в пределах 2%. При повышении температуры до 40 К она уменьшалась до 0.5% и при $T > 40$ К составляла $\sim 0.2\%$.

Теплоемкость 1,2,3-ПТХБ измеряли в области 7–339 К. Масса образца, помещенного в калориметрическую ампулу, равна 0.2000 г. Давление теплообменного газа (гелий) в ампуле с веществом при обычной температуре 40 Па. В 14 сериях измерений получено 118 экспериментальных значений C_p° . Во всей изученной области температур теплоемкость полимера составляла от 15 до 30% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Экспериментальные значения C_p° усредняли на ЭВМ с помощью степенных и полулогарифмических полиномов. Среднеквадратичное отклонение точек C_p° от соответствующей усредняющей кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало 0.11 % в интервале 5–40 К, 0.08 % в диапазоне 40–90 К и 0.05 % в области 90–340 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

Температурная зависимость C_p° 1,2,3-ПТХБ приведена на рис. 1. При нагревании полимера в процессе измерения теплоемкости в области 200–245 К наблюдали аномалию зависимости C_p° от T (кривая *БВГ*), выражающуюся в положительном отклонении теплоемкости от нормального хода кривой (штриховая линия *БВ'Г*). Аномалия воспроизводилась всякий раз при охлаждении и нагревании полимера. Она характеризуется следующими термодинамическими параметрами: температура аномалии $T_{ан}^\circ = 232$ К, она соответствует максимальному значению теплоемкости в интервале проявления аномалии $C_{p, max}^\circ = 129.7$ Дж/К моль; избыточные значения теплоемкости $\Delta C_p^\circ(T_{ан}^\circ) = 11.1$ Дж/К моль, энтальпии $\Delta H^\circ = 250$ кДж/моль, энтропии $\Delta S^\circ = 1.1$ Дж/К моль. Приведенные величины оценены графически: $\Delta C_p^\circ(T_{ан}^\circ)$ как разность теплоемкостей в точках *В* и *В'* (рис. 1), а энтальпия и энтропия – как разность интегралов $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно по кривым *БВГ* и *БВ'Г*. Природа аномалии не совсем ясна, но можно предположить, что она обусловлена переходом типа

“порядок → беспорядок”, возможно, из-за возбуждения вращательных движений групп – $\text{CCl}=\text{CHCl}$ вокруг основной оси макромолекул полимера. Небольшие численные значения избыточных энтальпии и энтропии аномалии могут быть связаны с малым числом атомных групп, участвующих в указанном вращательном движении (согласно работе [3], их не более 4% на 1 моль повторяющихся мономерных звеньев).

Представлялось интересным оценить для 1,2,3-ПТХБ значения фрактальной размерности D – важнейшего параметра фрактального варианта теории теплоемкости Дебая [7, 8]. Согласно работе [7], D можно получить по температурной зависимости теплоемкости по графику $\ln C_v$ от $\ln T$. Без существенной погрешности можно принять, что при $T < (50-60)$ К $C_p^\circ = C_v$ и, построив график $\ln C_v$ от $\ln T$, получить D . Имея в виду, что

$$C_v = 3D(D+1)kN\Gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{\max})^D, \quad (1)$$

где N – число атомов в молекуле, k – постоянная Больцмана, $\Gamma(D+1)$ – γ -функция, $\xi(D+1)$ – ξ -функция Римана, θ_{\max} – характеристическая температура. В результате были получены значения D и θ_{\max} для различных температурных интервалов.

Интервал, К	D	θ_{\max} , К	δ , %
10–25	1.6	131.3	0.49
20–35	1.3	170.9	0.22
30–50	1.0	233.6	0.24
40–60	1.0	277.1	0.36
60–80	1.0	373.3	0.32

Здесь δ – погрешность, с которой уравнение (1) воспроизводит экспериментальные значения C_p° 1,2,3-ПТХБ.

Согласно работе [9], $D = 1$ отвечает телам цепочечной структуры, $D = 2$ – телам слоистой структуры и $D = 3$ – телам пространственной структуры. Полученные значения $D = 1$ при $T > 35$ К для исследуемого полимера соответствуют его цепочечной структуре. Постепенное увеличение значений D при понижении температуры от 35 К вызвано уменьшением объема полимера и связанным с этим увеличением межцепного взаимодействия и постепенным переходом полимера в состояние, при котором энергии внутрицепного и межцепного взаимодействия сравниваются. Температурная зависимость теплоемкости становится $\sim T^3$ ($D = 3$), как для тел пространственной структуры [10]. Это характерно практически для

любых объектов и обуславливает существование закона T^3 Дебая [11].

Параметры стеклования и стеклообразного состояния

Расстекловывание образца 1,2,3-ПТХБ происходило в интервале 310–340 К. Температуру стеклования $T_c^\circ = 326 \pm 1$ К определяли по зависимости $S^\circ = f(T)$ методом [12]. Увеличение теплоемкости при расстекловывании $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ) = 37.5$ Дж/К моль нашли графически (рис. 1, отрезок ЕЖ). Значение $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ использовали для оценки конфигурационной энтропии стеклообразного полимера по формуле Адама–Гиббса [13]:

$$S_{conf}^\circ = \Delta C_p^\circ(T_c^\circ) \ln T_c^\circ / T_2^\circ \quad (2)$$

Получили $S_{conf}^\circ = 9.6$ Дж/К моль. При этом исходили из того, что в уравнении (2), как обычно, $T_c^\circ / T_2^\circ = 1.29$ [13, 14] (T_2° – температура Кауцмана [15]). В работах [14, 16] показано, что численное значение S_{conf}° обычно близко к значению нулевой энтропии полимера $S_c^\circ(0)$, и это обстоятельство можно использовать для оценки абсолютных значений энтропии стеклообразных полимеров [14], принимая $S_{conf}^\circ = S_c^\circ(0)$.

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций 1,2,3-ПТХБ (таблица) зависимость C_p° от T экстраполировали от 7 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

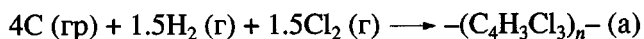
$$C_p^\circ = nD(\theta_D/T), \quad (3)$$

где D – символ функции теплоемкости Дебая, n и θ_D – специально подобранные параметры: $n = 2$ и $\theta_D = 55.63$ К. С этими параметрами уравнение (3) описывает температурную зависимость теплоемкости в интервале 7–12 К с погрешностью 1%. При расчете функций полагали, что при $T < 7$ К уравнение (3) воспроизводит теплоемкость полимера с этой же погрешностью.

Расчет $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$ выполняли численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно. При расчете энтропии стеклообразного полимера принимали значение его конфигурационной энтропии S_{conf}° , равной его нулевой энтропии $S_c^\circ(0)$. Функцию Гиббса $G^\circ(T) -$

$H^\circ(0)$ вычисляли по значениям $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$. Детали расчета функций описаны в работе [17].

Используя значение абсолютной энтропии 1,2,3-ПТХБ при 298.15 К (таблица), рассчитывали стандартную мольную энтропию ΔS_f° образования полимера в стеклообразном состоянии при 298.15 К, равную -370.1 ± 0.7 Дж/К моль. Она соответствует процессу



Значения абсолютных энтропий углерода в форме графита и газообразных водорода и хлора взяты из работы [18].

В заключение сделаем несколько замечаний относительно влияния положения атомов хлора в изомерных 1,2,3-ПТХБ и 1,1,2-ПТХБ на их термодинамические свойства. На рис. 2 представлены температурные зависимости теплоемкости обоих изомеров. Видно, что при $T < 170$ К их теплоемкости практически совпадают, а при $T > 170$ К различия теплоемкостей обусловлены в основном наличием аномалии у 1,2,3-ПТХБ. Более заметное влияние изомерии положения атомов хлора проявляется в термодинамических характеристиках стеклования и стеклообразного состояния: T_c° 1,2,3-ПТХБ на 12 К больше, чем у 1,1,2-ПТХБ, а $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$, наоборот, на 6.5 Дж/К моль у первого меньше, чем у второго; конфигурационные энтропии практически совпадают в пределах погрешности их определения.

Термодинамические функции рассматриваемых изомеров также сравнительно мало различаются. Приведем для примера их значения при 298.15 К.

Полимер	C_p° , Дж/К моль	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/К моль	$G^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль
1,2,3-ПТХБ	152.3	24.60	183.1	-30.0
1,1,2-ПТХБ	133.5	22.98	176	-29.5

На том же рис. 1 приведена температурная зависимость теплоемкости *транс*-ПБ-1,4 в стеклообразном состоянии [17, 19, 20]. Различия теплоемкости рассматриваемых ПТХБ и ПБ (все полимеры стеклообразные) показывают влияние замещения атомов водорода в ПБ на 3 атома хлора. Указанное замещение приводит к тому, что теплоемкость ПТХБ оказалась от 1.7 до 2.5 выше, чем у ПБ во всей области температуры.

Определение фрактальных размерностей D для ПБ в интервале 20–80 К показывает, что их значения такие же, как и для 1,2,3-ПТХБ и 1,1,2-ПТХБ.

Термодинамические функции 1,2,3-ПТХБ (в расчете на 1 моль повторяющихся мономерных звеньев $M = 157.427$ г/моль; $p = 101.325$ кПа)

$T, \text{К}$	C_p° , Дж/К моль	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/К моль	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
Стеклообразное состояние				
0	0	0	9.6	0
5	0.9289	0.0012	9.91	0.0484
10	5.050	0.0154	11.71	0.102
15	9.845	0.0525	14.66	0.167
20	14.78	0.1141	18.17	0.249
25	19.53	0.2000	21.99	0.350
30	23.83	0.3087	25.94	0.470
40	30.79	0.5829	33.78	0.768
50	36.92	0.9221	41.32	1.14
60	42.88	1.322	48.59	1.59
80	52.81	2.282	62.34	2.71
100	62.40	3.434	75.14	4.08
150	83.92	7.118	104.7	8.59
200	105.2	11.82	131.7	14.52
250	126.5	17.86	158.5	21.77
298.15	152.3	24.60	183.1	29.99
300	153.2	24.89	184.0	30.31
326	164.6	29.02	197.2	35.27
Высокоэластическое состояние				
326	202.1	29.02	197.2	35.27
340	207.0	31.88	205.8	39.09

Согласно Тарасову [21, 22], скелетная теплоемкость цепочечных полимеров описывается двухпараметровой функцией теплоемкости

$$C_{1,3} = D_1(\theta_1/T) - \theta_3/\theta_1 [D_1(\theta_3/T) - D_3(\theta_1/T)], \quad (4)$$

где D_1 и D_3 – символы функции теплоемкости Тарасова и Дебая [21–23], а θ_1 и θ_3 – соответствующие характеристические температуры, θ_3/θ_1 – параметр межцепного взаимодействия. Полагая, что при $T < 100$ К вклад атомных колебаний в теплоемкость рассматриваемых полимеров мал, можно принять, что в указанной области температуры $C_p^\circ \sim C_{1,3}$. Основываясь на этом, по экспе-

риментальным данным о C_p° подобрали значения θ_1 и θ_3 для рассматриваемых полимеров, получив для 1,2,3-ПТХБ в интервале 32–50 К значения $\theta_1 = 138.1$ К и $\theta_3 = 124.3$ К, для 1,1,2-ПТХБ в области 30–50 К – 143.9 и 129.5 К соответственно, для ПБ в диапазоне 27–43 К – 203.6 и 101.8 К. С подобранными значениями θ_1 и θ_3 уравнение (4) воспроизводит экспериментальные значения тепло-

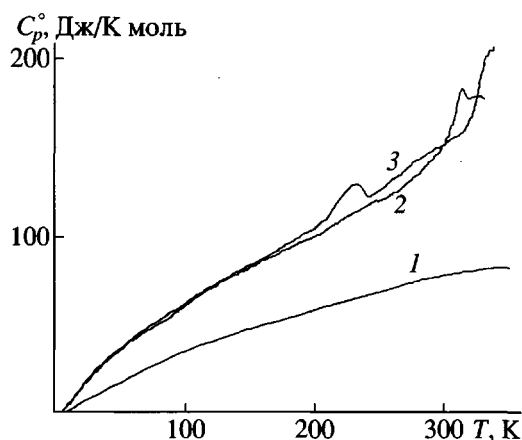


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости ПБ-1,4 (1) [17, 19]; 1,1,2-ПТХБ (2) [6] и 1,2,3-ПТХБ (3), настоящая работа.

емкости рассматриваемых полимеров в указанных интервалах температуры с погрешностью в пределах $\pm 1.5\%$. Соответственно параметры межцепного взаимодействия θ_2/θ_1 для изомерных 1,2,3-ПТХБ и 1,1,2-ПТХБ получились равными 0.9, а для ПБ – 0.5.

Как оказалось, во-первых, межцепное взаимодействие у изомерных ПТХБ практически не зависит от положения атомов хлора в повторяющемся мономерном звене и, во-вторых, у ПБ оно существенно меньше, чем у его хлорзамещенных аналогов. По-видимому, это связано с тем, что у ПТХБ существенную роль в межцепном взаимодействии играет диполь-дипольное взаимодействие.

Благодарим И.И. Воинцеву за предоставленный образец 1,2,3-политрихлорбутадиена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А.А., Воинцева И.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2654.
2. Воинцева И.И. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1990.
3. Воинцева И.И., Гильман Л.М., Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Валецкий П.М. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1116.
4. Лебедев Б.В., Быкова Т.А., Воинцева И.И. // Изв. РАН (в печати).
5. Лебедев Б.В., Быкова Т.А., Кирьянов К.В., Воинцева И.И., Гильман Л.М. // Изв. РАН. 1996. № 10. С. 2474.
6. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
7. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
8. Изотов А.Д., Шеберинёва О.В., Гавричев К.С. // Тр. Всесоюз. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
9. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1952. Т. 26. № 9. С. 1374.
10. Тарасов В.В. Проблемы физики стекла. М.: Стройиздат, 1979.
11. Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С. Термодинамика металлоорганических соединений. Н. Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1996.
12. Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
13. Adam G., Gibbs J.U. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
14. Bestul A., Chang S.S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 12. P. 3731.
15. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. № 2. P. 218.
16. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
17. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н. Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов. Н. Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1999.
18. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1965–1972. Вып. 1–6.
19. Grebovich J., Aycock W., Wunderlich B. // Polymer. 1986. V. 27. P. 575.
20. Dianton F.S., Evans D.M., Hoare F.E., Melia T.P. // Polymer. 1962. V. 3. P. 297.
21. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 9. С. 1430.
22. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
23. Тарасов В.В., Юницкий Г.А. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 8. С. 2076.

Thermodynamic Properties of 1,2,3-Poly(trichlorobutadiene) in the Temperature Range 0–340 K

T. A. Bykova and B. V. Lebedev

Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University, pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

Abstract—For 1,2,3-poly(trichlorobutadiene), the temperature dependence of heat capacity in the 7–340 K range was studied by adiabatic vacuum calorimetry with an error of 0.2%. The relaxation transitions occurring in this polymer in the 200–340 K range were revealed, and their thermodynamic characteristics were determined; the thermodynamic functions $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T)-H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, and $G^\circ(T)-H^\circ(0)$ for the range 0–340 K, as well as the standard entropy of polymer formation from simple substances at 298.15 K ΔS_f° , were calculated. The experimental results were compared with the corresponding literature data for the isomeric 1,1,2-poly(trichlorobutadiene) and 1,4-polybutadiene.