

УДК 541.64:536.7

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
РАВНОВЕСИЯ СИНТЕЗА ПОЛИБУТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА**

**Никонов В. З., Голубев В. М., Краснопольская И. Ю.,
Копшев Е. Я., Медведь С. С.**

Выполнены экспериментальные исследования химического равновесия синтеза полибутиленгликольадипината и определен тепловой эффект процесса. Проведен сравнительный расчет термодинамических параметров равновесия (константы равновесия, энтальпии процесса) по уравнению равновесия в рамках термодинамической теории линейной поликонденсации и по обычному кинетическому уравнению равновесия. Показано, что новая теория позволяет точнее описать экспериментальные данные.

В работе [1] представлена новая термодинамическая теория химического равновесия в линейной поликонденсации, предназначенная для описания реальных систем. Было получено следующее уравнение связи термодинамических функций с константой равновесия

$$K_{P(TP)} = \exp\left(-\frac{2\mu_N^0 + 2\mu_{H_2O}^0 - \mu_{AA}^0 - \mu_{BB}^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \frac{a_{H_2O}^2(z+y_3-2)}{a_{AA}a_{BB}(z+y_3)}, \quad (1)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; G — энергия Гиббса; μ_{AA}^0 и a_{AA} , μ_{BB}^0 и a_{BB} — стандартные химические потенциалы и активности мономеров AA и BB соответственно; $\mu_{H_2O}^0$ и a_{H_2O} — стандартный химический потенциал и активность низкомолекулярного продукта конденсации; μ_N^0 — химический потенциал повторяющегося звена в цепи для полимера с бесконечной молекулярной массой при тех же температуре и давлении; z — среднее число звеньев в цепи полимера (средняя степень полимеризации); y_3 — мольная доля в полимере гомологов с разнотипными концевыми группами.

В настоящей работе приведен расчет термодинамических параметров равновесия синтеза полибутиленгликольадипината (ПБА) с целью оценки полученного теоретического результата в предположении, что расчет по уравнению (1) позволяет лучше учесть резкое изменение полярности среды (от ионной до слабо полярной) при синтезе ПБА, которое приводит к значительным изменениям коэффициентов активности компонентов в соответствии с общими закономерностями [2].

Для исследования равновесия использовали адипиновую кислоту (АК) ГОСТ 10558-72 и 1,4-бутандиол (БД) ТУ 6.09-2822-73.

Опыты по фазовому равновесию проводили в реакторе из нержавеющей стали объемом 300 мл, рассчитанном на общее давление 2,0 МПа, оборудованном устройством для отбора проб, электронагревателями «верха» и «низа» реактора и рамной мешалкой. Регулирование температуры низа реактора осуществляли позиционным регулятором, управляющим мощностью электронагревателя. Температуру верха поддерживали равной или несколько выше температуры реакционной массы.

Особое внимание было уделено герметичности реактора и конструкции сальникового узла. Центрирование вала шаровой пятой в нижней части сальникового узла и использование в качестве набивки графитизированного асбеста обеспечили герметичность реактора при давлениях испытания до 4,0 МПа.

Методика проведения опытов состояла в следующем. В реактор загружали БД и АК, включали мешалку ($n=200-300$ с⁻¹) и нагрев. После достижения заданной тем-

Таблица 1

Параметры равновесия реакции образования ПБА

Фаза	Р общее, МПа	t°,	Проба, г	Кислотное число, мг-экв/г	Концентрация, %			Коэффициент активности в жидкой фазе	
					H ₂ O	БД	ТГФ	H ₂ O	БД
Серия I: АК – 50,61 г; БД – 41,33 г; мольное отношение БД : АК = 1,33									
Пар	0,74	—	0,51	—	95,5	2,3	2,2	1,58	2,34
Жидкость	—	174	4,10	170	5,9	12,6	—	—	—
Пар	0,98	—	0,22	—	93,0	1,9	5,1	1,36	1,50
Жидкость	—	190	3,70	164	8,3	8,7	—	—	—
Пар	0,77	—	0,13	—	89,2	1,5	9,3	1,05	1,96
Жидкость	—	180	2,55	155	6,2	10,6	—	—	—
Пар	0,81	—	1,65	—	90,8	1,6	7,6	0,90	1,94
Жидкость	—	187	5,08	151	5,7	10,4	—	—	—
Серия II: АК – 73,35 г; БД – 56,79 г; мольное отношение БД : АК = 1,26									
Пар	0,43	—	1,79	—	95,5	1,5	3,0	1,88	1,94
Жидкость	—	147	4,27	146	8,1	13,0	—	—	—
Пар	0,35	—	1,18	—	93,8	1,6	4,6	1,38	1,60
Жидкость	—	153	7,14	131	6,8	11,7	—	—	—
Пар	0,24	—	0,80	—	88,2	2,2	9,6	1,56	1,70
Жидкость	—	150	6,80	112	4,7	12,1	—	—	—
Пар	0,23	—	0,96	—	93,5	1,9	4,6	0,97	1,86
Жидкость	—	152	3,13	120	4,0	13,5	—	—	—
Серия III: АК – 90,18 г; БД – 80,0 г; мольное отношение БД : АК = 1,44									
Пар	0,39	—	1,14	—	89,6	2,2	8,2	1,11	1,36
Жидкость	—	168	9,08	122	6,1	12,3	—	—	—
Пар	0,45	—	1,62	—	88,4	3,1	8,5	1,64	1,38
Жидкость	—	170	12,59	107	6,5	12,5	—	—	—
Пар	0,43	—	1,41	—	87,9	2,5	9,6	1,27	1,31
Жидкость	—	172	9,12	106	6,3	11,3	—	—	—
Пар	0,37	—	2,43	—	85,1	4,6	10,3	1,74	1,64
Жидкость	—	172	14,40	96,3	4,0	12,4	—	—	—

температуры и постоянного давления увеличивали частоту вращения мешалки до 1500–2500 с⁻¹ и, если изменения давления в течение 2–5 мин не наблюдали, проводили отбор проб жидкости и пара, причем последние использовали для сдвига равновесия в системе. Для предотвращения выкипания воды из жидкой пробы в свободное пространство пробоотборника (эффект дросселирования) взятие проб производили специальным устройством типа шприца, охлаждаемым проточной водой. Паровую пробу конденсировали в закрытую ловушку, охлаждаемую смесью льда с солью.

В жидкой пробе определяли содержание воды по Фишеру, кислотное число (ОСТ 6-05-403-74) и содержание БД. Анализ последнего проводили методом адсорбционной жидкостной хроматографии высокого давления на хроматографе «Цвет 306» с рефрактометрическим детектором (длина колонок 200 мм, силикагель С-3 по ТУ 38401230-78 с удельной поверхностью 390 м²/г и средним радиусом пор 51 А). Использовали фракцию 5–10 мкм, полученную мокрым сепарированием дробленого в шаровой мельнице силикагеля. В качестве элюента применяли МЭК. Чувствительность метода составляла <0,2 мг БД. Среднеквадратичная ошибка определения, рассчитанная по ГОСТ 11002-73, составляла 8%.

Для анализа пара использовали газовый хроматограф. Расчет концентраций проводили методом нормализации с калибровочными коэффициентами, с применением автоматизированной системы обработки информации. В качестве детектора применяли катарометр, колонка длиной 2 м с Рагарак «Q», газ-носитель гелий, расход 50 мл/мин. Определяли содержание воды, БД, ТГФ с погрешностью не более 7% количества анализируемого вещества. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Необходимые для расчета коэффициентов активности давления паров чистых компонентов находили по уравнению Антуана. Для воды использовали известное уравнение [3]

$$\lg P^0 = 18,3036 - 3816,44 / (T - 46,13)$$

где P – давление, мм рт. ст.; T – абсолютная температура, К.

Коэффициенты уравнения Антуана для БД рассчитывали на ЭВМ по литературным данным о температурах кипения при различных давлениях [4, 5].

Было найдено

$$\lg P^0 = 18,2681 - 4529,19 / (T - 113,31)$$

Активность компонентов рассчитывали по известному соотношению

$$a_i = P_i/P_i^0,$$

где P_i – парциальное давление компонента над раствором; P_i^0 – давление чистого компонента при той же температуре.

Парциальные давления рассчитывали из общего давления и концентрации компонентов в паровой фазе по формуле

$$P_i = P_0 x_i^n$$

Здесь P_0 – абсолютное давление в реакторе, равное сумме парциальных давлений воды, БД, ТГФ; x_i^n – мольная доля компонента в паровой фазе.

Коэффициенты активности рассчитывали из отношения

$$\gamma_i = a_i/x_i^{ж},$$

где $x_i^{ж}$ – мольные доли компонентов в жидкой фазе, значения которых приведены в табл. 1.

За сумму молей брали исходное число молей гликоля и кислоты. В сериях с отбором проб сумму молей корректировали на величину взятых проб.

Трудности анализа не позволили измерить содержание АК в жидкой и паровой фазах. Так как концентрация свободной АК в этих опытах была пониженной вследствие избытка БД, это позволило грубо принять коэффициент активности АК равным единице и ее расчет вести по приближенному уравнению [1]

$$[AA] = \frac{K_4}{K_2} [\sim A']^2, \quad (2)$$

где $[AA]$ – равновесная концентрация свободного мономера; $[\sim A']$ – равновесная концентрация групп COOH в олигомерах; K_2, K_4 – константы равновесия для второй и четвертой стадий процесса.

Концентрацию эфирных связей (число звеньев) определяли из количества исходной кислоты и результатов анализа кислотного числа.

Среднечисленную степень поликонденсации олигомеров находили из концевых групп и общего количества звеньев (без мономеров) по формуле

$$z = \frac{2[AA]_0 + 2[BB]_0 - [\sim A] - [\sim B]}{[\sim A] + [\sim B] - 2[AA] - 2[BB]},$$

где $[AA]_0, [BB]_0$ – начальные концентрации мономеров; $[\sim A], [\sim B]$ – равновесные концентрации функциональных групп, включая мономеры.

Долю цепей типа АВ приближенно определяли по теории вероятности

$$y_1 = (p_A)^2, \quad y_2 = (1-p_A)^2, \quad y_3 = 2p_A(1-p_A)^2,$$

где доля групп COOH в олигомерах $p_A = [\sim A'] / ([\sim A'] + [\sim B'])$.

Для расчета была разработана программа поиска констант методом конфигураций на языке «Фортран» для ЭВМ типа ЕС.

Минимизировали функционал

$$F = \sum_{j=1}^N | [A \exp(-\Delta H/RT) - K_{pj}] / K_{pj} |,$$

где $A = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$, $\Delta H, \Delta S$ – соответственно энтальпия и энтропия рассматриваемого процесса, выраженные из уравнения

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Величины A и ΔH находили алгоритмом поиска при минимальном значении функционала F для всех K_{pj} ; из опытов табл. 1. Значения K_{pj} рассчитывали по различным формулам с использованием коэффициентов активности и без них.

Результаты сравнительного расчета приведены в табл. 2. Расчет содержания свободной адипиновой кислоты проводим по формуле (2) при $K_4/K_2=1$.

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, лучшее описание эксперимента дает расчет по новой теории, чем расчет по известному кинетическому уравнению для равновесия [6].

Результаты сравнительного расчета

Формула расчета константы *	A	ΔH , кДж/моль	F	Литера- тура
$K_p = \sqrt{\frac{a_{H_2O}^2 (z+y_3 - 2)}{[AA] a_{BB} (z+y_3)}}$	542,19	19,54	2,1562	[1]
$K_p = \sqrt{\frac{[H_2O]^2 (z+y_3 - 2)}{[AA][BB] (z+y_3)}}$	643,90	21,49	3,4281	[1]
$K_p = \frac{[N][H_2O]}{[\sim A][\sim B]}$	406,62	21,49	2,9475	[6]
$K_p = \frac{[N] a_{H_2O}}{[\sim A][\sim B]}$	553,24	21,26	2,2506	—

* [N] — концентрация эфирных связей.

Полученное значение энтальпии процесса можно сравнить с экспериментальной величиной теплоты процесса, если пренебречь изменением теплоемкостей и энтальпией процесса в исследуемом интервале температур.

Замена концентрации на активность в последней формуле довольно условна, так как для нее отсутствует исходное уравнение равновесия для химических потенциалов реагентов в условиях равновесия.

Непосредственное определение теплоты реакции полиэтерификации осложнено отгоном воды и необходимостью проведения измерений при высоких температурах. Находим обратную величину — теплоту гидролиза ПБА в системе ацетон — 2 н. водная щелочь в соотношении 1 : 1 по объему. Эта система обеспечивает растворение полиэфира и продуктов его гидролиза. Определение теплот проводили в адиабатическом калориметре. Была найдена теплота растворения АК в смеси ацетон — вода, не содержащей щелочи, равная $-31,8 \pm 1,7$ кДж/моль. Теплота растворения и нейтрализации АК в смеси ацетон — 2 н. щелочь равна $81,2 \pm 1,7$ кДж/моль. Тогда теплота нейтрализации равна 113 кДж/моль.

Для гидролиза использовали полибутиленгликольадипинат с содержанием кислотных групп 0,23 мг КОН/г и гидроксильных групп 55,4 мг КОН/г.

Теплоту гидролиза рассчитывали по формуле

$$Q_r = \frac{Q_0 - \sum Q_n - Q_p}{M_{эф}}$$

где $M_{эф} = \frac{2W}{MM_{зв}} - \frac{W(KЧ+ГЧ)}{56,1 \cdot 1000}$ — моли эфирных связей в навеске W ;

$MM_{зв}$ — молекулярная масса звена; $\sum Q_n = (M_{эф} + M_A) \cdot 56,5$ — теплота нейтрализации кислотных групп полиэфира и образующейся адипиновой кислоты; Q_0 — экспериментально определенная теплота; Q_p — теплота растворения полиэфира (16,74 Дж/г) или в пересчете на звено цепи 0,113 Дж/моль.

Найденная теплота гидролиза составила $Q_r = -20,506$ кДж/моль; значит, и теплота реакции равна 20,506 кДж/моль.

Сравнение экспериментальной теплоты с результатами табл. 2 показывает, что найденные из расчета энтальпии процесса хорошо согласуются с экспериментом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев В. М., Никонов В. З. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10.
2. Энгелис С. Г., Тигер Р. П. // Кинетика реакций в жидкой фазе. М., 1973. С. 208.
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шеруд Т. // Свойства газов и жидкостей. Л., 1982. С. 536.

4. Хорт Ю. // Мономеры для поликонденсации/Под ред. Стилла Дж. М., 1974. С. 230.
5. Турчинский М. Ф. // Краткая химическая энциклопедия. Т. I. М., 1961. С. 492.
6. Кучанов С. И. // Методы химических расчетов в химии полимеров. М., 1978. С. 107.

Научно-производственное объединение
«Полимерсинтез»

Поступила в редакцию
22.VI.1987

**DETERMINATION OF THERMODYNAMIC PARAMETERS
OF THE EQUILIBRIUM OF SYNTHESIS
OF POLYBUTYLENE GLYCOL ADIPATE**

**Nikonov V. Z., Golubev V. M., Krasnopol'skaya I. Yu.,
Kopshev Ye. Ya., Medved' S. S.**

S u m m a r y

Chemical equilibrium of synthesis of polybutylene glycol adipate has been experimentally studied and the heat effect of this process has been found. Thermodynamic parameters of the equilibrium (equilibrium constants, enthalpies) were comparatively calculated following the equilibrium equation in the framework of the thermodynamic theory of linear polycondensation and following the usual kinetic equation of the equilibrium. The new theory was shown to describe the experimental data more precisely.