

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ПОЛИТРИМЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ОБЛАСТИ 0–300 К¹

© 2002 г. Л. Я. Цветкова, Т. Г. Кулагина, 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 17.04.2001 г.

Принята в печать 17.07.2001 г.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии исследована теплоемкость частично кристаллического политриметилентерефталата в области 80–340 К и аморфного 1,3-пропандиола в области 6–300 К. Калориметрически измерены их энергии сгорания при 298.15 К. С привлечением литературных данных вычислены термодинамические функции 1,3-пропандиола и полимера для широкой области температур, стандартные термодинамические характеристики реакций их образования из простых веществ при 298.15 К, а также термодинамические параметры реакции синтеза политриметилентерефталата в массе.

ВВЕДЕНИЕ

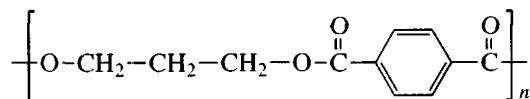
Политриметилентерефталат (**ПТТФ**) – относительно новый частично кристаллический ароматический полиэфир, используемый в виде волокон и технического термопластика [1]. В отличие от полиэтилентерефталата и полибутилентерефталата, для которых хорошо изучены термодинамические функции в широком интервале температур [2–4], термодинамические характеристики реакций образования их из простых веществ при 298.15 К и $p = 101.325$ кПа и термодинамические параметры реакций их синтеза путем поликонденсации [5], термические свойства ПТТФ изучены недостаточно. В работах [6, 7] методом ДСК оценены теплота плавления (28–30 кДж/моль), температура плавления и температура стекловидного состояния (315–345 К в зависимости от предыстории образца). В работе [1] методами адиабатической вакуумной калориметрии и ДСК изучена теплоемкость частично кристаллического ($\alpha = 51\%$) ПТТФ в твердом и жидким состояниях от 5 до 570 К, определены

его температура стекловидного состояния T_c° , температура плавления $T_{пл}^\circ$ и энталпия плавления $\Delta H_{пл}^\circ$. Однако при проведении измерений теплоемкости ПТТФ авторами работы [1] условия теплообмена в интервале 70–300 К были недостаточно хорошие, поэтому мы решили выполнить соответствующие измерения в условиях существенно улучшенного теплообмена. Кроме того, нами получены отсутствующие в литературе данные о низкотемпературной теплоемкости стеклообразного 1,3-пропандиола (**ПД**) и переохлажденного жидкого ПД, об энталпиях сгорания ПТТФ и ПД при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа. Они необходимы для расчета термодинамических параметров реакции синтеза политриметилентерефталата путем поликонденсации ПД и терефталевой кислоты (**ТФК**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные образцы

ПТТФ (M повторяющегося мономерного звена 206.198)



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-03-40136 и 01-03-32061) и Минпромнауки Российской Федерации.

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

был получен от "Shell Chemical Company" (Westhollow, TX). Его характеристическая вязкость, измеренная в смеси хлористого метилена и трифтормуксусной кислоты (50 : 50) при 303.15 K, равна 0.88 дL/g. В работе [1] при изучении методом ДСК другой порции того же образца было показано, что его степень кристалличности $\alpha = 51\%$, $T_c^o = 331$ K, $\Delta C_p^o(T_c^o) = 40$ Дж/K моль, $T_{pl}^o = 489$ K, $\Delta H_{pl}^o = 15.3$ кДж/моль. Найдено, мас. %: С 64.1; Н 4.9. Вычислено, %: С 64.08; Н 4.89.

ПД очищали перегонкой в вакууме ($p \sim 270$ – 400 Па) при 340 K. Найдено, мас. %: С 47.2; Н 10.8. Вычислено, %: С 47.36; Н 10.60.

Для измерения теплоемкости ПД и ПТТФ в области 6–340 K использовали теплофизическую установку БКТ-3 – полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в публикациях [8, 9]. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты марки ОСЧ 11–4, 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^o при гелиевых температурах – в пределах 2%. При повышении температуры до 40 K она уменьшалась до 0.5% и при $T > 40$ K составляла ~0.2%.

Энергию сгорания частично кристаллического полимера и жидкого ПД определяли в калориметре с изотермической оболочкой и статической бомбой марки В-08, усовершенствованном в НИИХимии Нижегородского государственного университета. Конструкция калориметра, существенно усовершенствования, методика работы, результаты калибровок и поверок приведены в работе [10]. При поверке калориметра по сжиганию эталонной янтарной кислоты получено значение энталпии сгорания ее, соответствующее паспортному значению с погрешностью 0.017%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

В калориметрическую ампулу были помещены 0.5552 g политриметилентерефталата или 0.8491 g ПД. В случае ПТТФ в ампулу вносили медные пластинки – для улучшения теплообмена. После вакуумирования ампулу с веществом герметизировали, причем в случае ПТТФ перед герметизацией ее заполнили теплообменным газом (гелием особой чистоты) до давления 13.3 кПа

при комнатной температуре. В четырех сериях измерений получено 104 экспериментальных значения C_p^o для полимера и в пяти сериях измерений для ПД – 115 точек. В исследованных температурных областях теплоемкость образца ПТТФ, помещенного в калориметр, составляла 30–40% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом, а образца ПД – 80–50%. Усреднение экспериментальных значений C_p^o проводили на ЭВМ методом наименьших квадратов. Среднеквадратичное отклонение точек C_p^o от соответствующих усредняющих кривых $C_p^o = f(T)$ ПТТФ и ПД не превышало 0.35% в интервале 6–80 K, 0.25% – в области 80–250 K и 0.09% – в диапазоне 250–340 K.

На рис. 1 представлены температурные зависимости теплоемкости ПТТФ: полученные нами экспериментальные точки для частично кристаллического образца ($\alpha = 51\%$) для области 80–340 K, литературная кривая для интервалов 5–80 и 340–570 K, а также кривые $C_p^o = f(T)$ для полностью кристаллического и аморфного ПТТФ. Теплоемкость исходного частично кристаллического ПТТФ ($\alpha = 51\%$) плавно возрастает в интервале 5–300 K с повышением температуры (кривая АВ). Далее она сравнительно резко увеличивается, что обусловлено начинаявшимся процессом расстекловывания аморфной части полимера (кривая ВД).

Ранее [1] при изучении температурной зависимости теплоемкости другой порции исследуемого нами образца ПТТФ было показано, что теплоемкость смеси кристаллического и высокоэластичного полимера (кривая ДЕ) плавно увеличивается с повышением температуры, затем в интервале 340–480 K (участок ЕЗЖ) наблюдается экзотермический процесс, обусловленный кристаллизацией полимера; процесс плавления происходит в интервале 480–510 K и ему соответствует кажущаяся теплоемкость, описываемая кривой ЗИБЛ. Теплоемкость жидкости плавно увеличивается с ростом температуры (участок ЛМ).

В работе [11] теплоемкость кристаллического ПД измерена в интервале 12–300 K, а стеклообразного – в интервале 20–300 K, причем авторам [11] не удалось измерить теплоемкость переохлажденного ПД в области 164–230 K. В связи с этим нами изучена теплоемкость аморфного ПД от 6 до 300 K. В перекрывающихся температурных областях измерений полученные нами значения C_p^o ПД совпали с данными работы [11] в пределах 0.5% (рис. 2).

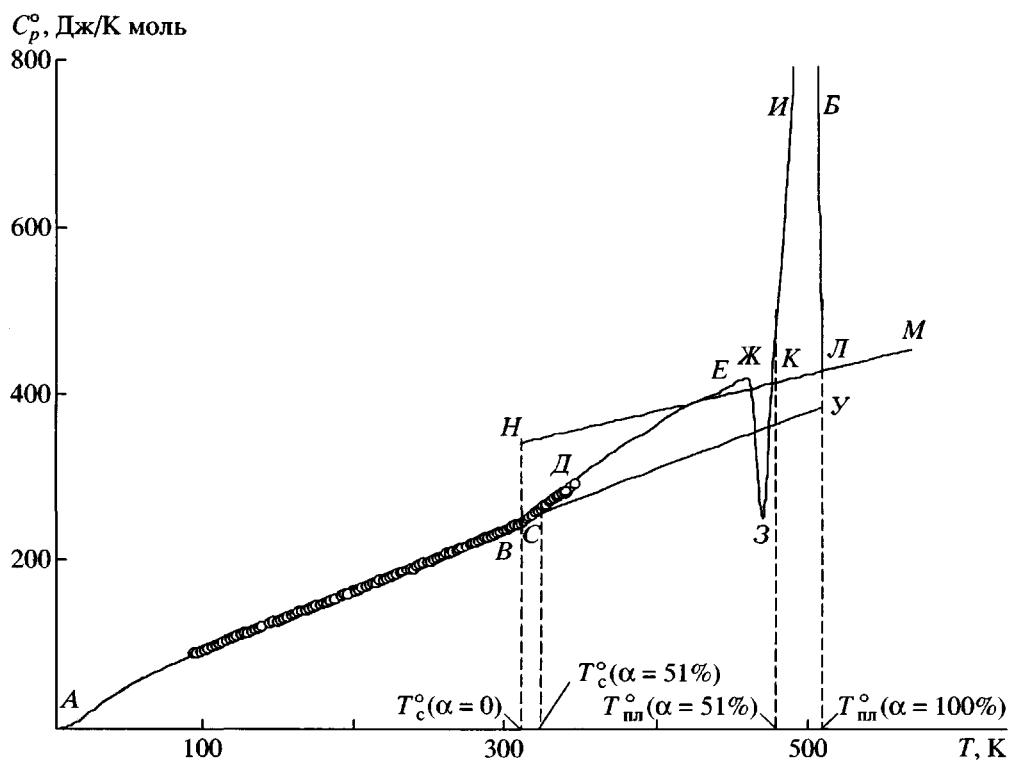


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости полиглицидилентерефталата: AB – частично кристаллический ($\alpha = 51\%$), аморфная часть в стеклообразном состоянии; DE – то же, но аморфная часть в высокоэластическом состоянии; BD – теплоемкость в интервале расстекловывания частично кристаллического полимера; $EJZK$ – кажущаяся теплоемкость в интервале докристаллизации полимера; $JIBL$ – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллической части полимера; $ABCY$ – кристаллический ($\alpha = 100\%$); ABC – стеклообразный ($\alpha = 0$); CH – увеличение теплоемкости в интервале расстекловывания ($\alpha = 0$); HK – высокоэластический; KLM – жидкий.

Параметры стеклования и стеклообразного состояния

Параметры стеклования и стеклообразного состояния ПТТФ и ПД приведены в табл. 1. Температура стеклования T_c^o определена по методу Alford и Dole [12] по точке перегиба графика температурной зависимости энтропии $S^o = f(T)$ в интервале стеклования. Погрешность определения T_c^o этим методом обычно не превышает 0.5–1.0 К. Увеличение теплоемкости при расстекловывании найдено графически путем экстраполяции нормального хода теплоемкости ПТТФ и ПД в высокоэластическом (переохлажденном жидким) и стеклообразном состояниях до T_c^o . Разность нулевых энタルпий изученных веществ в стеклообразном и кристаллическом состояниях и их нулевые энтропии вычислены по формулам

$$H_c^o(0) - H_k^o(0) = \int_0^{T_c^o} [C_p^o(k) - C_p^o(a)]dT + \Delta H_{pl}^o \quad (1)$$

$$S_c^o(0) = \int_0^{T_c^o} [C_p^o(k) - C_p^o(a)]d\ln T + \Delta S_{pl}^o, \quad (2)$$

где $C_p^o(k)$ и $C_p^o(a)$ – температурные зависимости теплоемкости кристаллического и аморфного состояний. Температурные зависимости теплоемкости ПТТФ в кристаллическом и аморфном состояниях в свою очередь получили по экспериментальным данным о теплоемкости полимера в частично кристаллическом состоянии по методике, подробно описанной в работе [13]. Приняли, что кривая $ABCY$ (рис. 1) воспроизводит C_p^o полимера 100%-ной кристалличности, а кривая $ABCNKLM$ – полимера в аморфном состоянии. Заметим, что в

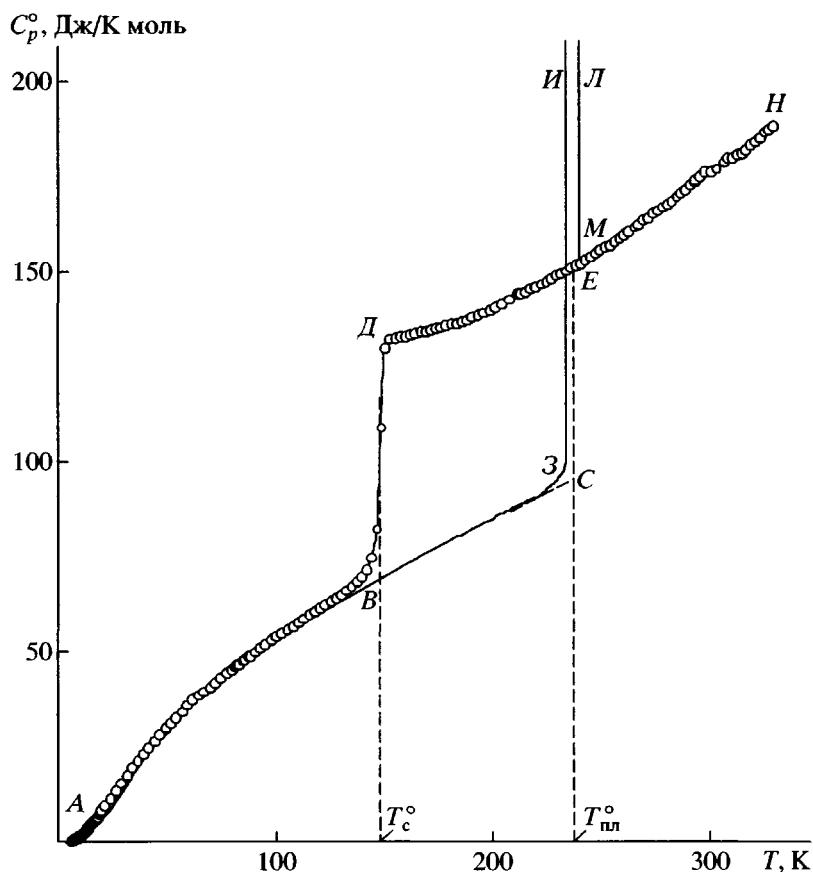


Таблица 2. Термодинамические параметры плавления ПД и ПТГФ* ($p = 101.325$ кПа)

Соединение	$T_{\text{пл}}^{\circ}$, К	$\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$, Дж/К моль	$\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пл}}^{\circ})$, Дж/К моль	Литература
ПД	248.16	12.94	52.16	57.74	[11]; настоящая работа
ПТГФ ($\alpha = 100\%$)	510	31 ± 2	60.8	43	[1]; настоящая работа
ПТГФ ($\alpha = 51\%$)	489	15.3	31.3	12.3	[1]

* Для ПТГФ $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$, $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$ и $\Delta C_p^{\circ}(T_{\text{пл}}^{\circ})$ рассчитаны на 1 моль повторяющегося звена.

Таблица 3. Термодинамические функции 1,3-пропандиола ($M = 76.094$)

T , 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	14.3	0
5	0.2866	0.0004	14.40	0.0716
10	2.023	0.0055	15.03	0.1449
20	8.964	0.0578	18.39	0.3099
30	17.24	0.1888	23.59	0.5187
40	24.88	0.4000	29.61	0.7843
50	31.44	0.6822	35.88	1.112
60	37.38	1.027	42.15	1.502
80	47.61	1.880	54.34	2.468
100	56.39	2.921	65.93	3.671
146.8	75.38	6.004	90.98	7.352
Переохлажденная жидкость				
146.8	133.6	6.004	90.98	7.352
150	134.0	6.431	93.84	7.645
200	142.9	13.34	133.6	13.37
Жидкость				
250	157.1	20.81	166.8	20.90
298.15	176.7	28.83	196.1	29.64
300	177.5	29.16	197.2	30.00

Термодинамические параметры плавления

Имеющиеся в литературе термодинамические параметры плавления ПД и ПТГФ приведены в табл. 2. Следует отметить, что пересчет приведенного в работе [1] значения $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$ ($\alpha = 51\%$), соответствующего температуре $T_{\text{пл}}^{\circ}$ ($\alpha = 51\%$) = 489 К, к

$T_{\text{пл}}^{\circ}$ ($\alpha = 100\%$) = 510 К [1] выполнен (с учетом степени кристалличности) по формуле Кирхгоффа с использованием полученных нами и в работе [1] температурных зависимостей теплоемкости кристаллического и жидкого ПТГФ в интервале 489–510 К.

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций ПД и ПТГФ (табл. 3 и 4) теплоемкость в интервале температур 0–6 К получали экстраполяцией экспериментальных зависимостей $C_p^{\circ} = f(T)$ по функции теплоемкости Дебая

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

где D – функция теплоемкости Дебая, а n и θ_D – специально подобранные параметры. Параметры n и θ_D для ПД равны 1.6 и 76.7, для ПТГФ – 2.0 и 57.1. С этими параметрами уравнение (3) описывает экспериментальные значения C_p° ПД и ПТГФ в интервале 6–12 К с погрешностью $\pm 1.7\%$. При расчете функций принимали, что в области 0–6 К оно воспроизводит значения C_p° с той же погрешностью. Энталпия $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ и энтропия $S^{\circ}(T)$ вычислены интегрированием зависимостей C_p° от T и $\ln T$ соответственно, а функция Гиббса – по значениям энталпии и энтропии по формуле

$$G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] - TS^{\circ}(T) \quad (4)$$

Детали расчета функций описаны в работе [13]. При расчете $S^\circ(T)$ аморфных ПТТФ и ПД учитывали их нулевые энтропии $S_c^\circ(0)$.

Энергия и энталпия сгорания, термодинамические параметры образования

ПТТФ и ПД сжигали в полиэтиленовых ампулах. Энергия сгорания применявшегося ПЭ определена нами в 10 предварительных опытах и составляет -46421 ± 2.0 Дж/г. Для ПД получили семь экспериментальных значений изменений внутренней энергии ΔU_c^p при сгорании в условиях калориметрической бомбы ($T = 298.15$ К, $p = 3 \times 10^3$ кПа); для ПТТФ в тех же условиях получили шесть значений ΔU_c^p . Масса образцов ПД в опытах составляла 0.1213–0.3303 г, ПТТФ – 0.4518–0.5296 г; количество энергии ΔU_c^p , выделявшейся в опытах при сжигании ПД, 15724–19936 Дж, ПТТФ – 17373–20798 Дж. Поправки на сгорание полиэтилена и хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания веществ, составляли, соответственно, 6030–13569 и 28.4–41.8 Дж, поправка на образование раствора азотной кислоты – 7.9–19.7 Дж. Анализ газообразных продуктов сгорания на CO_2 показал, что отношение количества углекислоты в продуктах сгорания к количеству ее, вычисленному по уравнениям сгорания ПД и ПТТФ, составляет 99.4–100.7% для ПД и 99.7–100.2% для ПТТФ. Оксид углерода не обнаружен ни в одном из опытов. Таким образом, получили для ПД $\Delta U_c^p(\text{ж}) = -24478 \pm 18$ Дж/г, а для ПТТФ $\Delta U_c^p(\alpha = 51\%) = -24655.2 \pm 7.5$ Дж/г. По этим данным вычислили стандартные значения ΔU_c° ПД и ПТТФ при $T = 298.15$ К и $p = 101.325$ кПа, которые в свою очередь использовали для расчета соответствующих стандартных энталпий сгорания ΔH_c° (табл. 5). Энталпии образования ΔH_f° ПД и ПТТФ из простых веществ при тех же физических условиях найдены с учетом стандартных энталпий образования жидкой воды и газообразного диоксида углерода, взятых из справочника [15].

Значения ΔH_f° для ПД и ПТТФ соответствуют тепловым эффектам реакций при $T = 298.15$ К и стандартном давлении

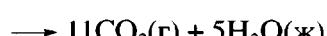
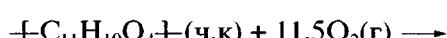
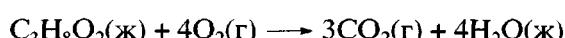


Таблица 4. Термодинамические функции политриметилентерефталата (в расчете на 1 моль повторяющегося мономерного звена)

$T, \text{К}$	$C_p^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{К моль}}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^\circ(T), \frac{\text{Дж}}{\text{К моль}}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
Кристаллическое состояние				
0	0	0	0	0
5	1.02	0.0015	0.4322	0.000648
10	4.76	0.0150	2.141	0.006436
20	16.81	0.1199	8.937	0.05883
30	30.21	0.3565	18.35	0.1939
40	42.27	0.7199	28.72	0.4288
50	53.55	1.199	39.37	0.7692
60	63.30	1.784	50.02	1.217
80	80.92	3.227	70.66	2.426
100	97.56	5.015	90.52	4.037
150	134.4	10.84	137.2	9.747
200	169.4	18.43	180.7	17.70
250	205.6	27.79	222.3	27.78
298.15	241.5	38.56	261.6	39.44
300	242.8	39.01	263.1	39.92
350	280.5	52.10	303.4	54.08
400	316.4	67.03	343.2	70.25
450	350.8	83.72	382.5	88.40
500	383.3	102.1	421.1	108.5
510	389.6	105.9	428.8	112.7
Жидкость				
510	432.6	136.9	489.6	112.7
550	450.3	154.6	522.9	133.0
570	459.1	163.7	539.1	143.6
Стеклообразное состояние				
0	0	0	27.0	0
5	1.02	0.0015	27.43	0.136
10	4.76	0.0150	29.14	0.276
20	16.81	0.1199	35.94	0.5988
30	30.21	0.3565	45.35	1.004
40	42.27	0.7199	55.72	1.509
50	53.55	1.199	66.37	2.119
60	63.30	1.784	77.02	2.837
80	80.92	3.227	97.66	4.587
100	97.56	5.015	117.5	6.737
150	134.4	10.84	164.2	13.80
200	169.4	18.43	207.7	23.10
250	205.6	27.79	249.3	34.53
298.15	241.5	38.56	288.6	47.49
300	242.8	39.01	290.1	48.02
312	252.0	41.98	299.8	51.56
Высокоэластическое состояние				
312	347.0	41.98	299.8	51.56
350	363.5	55.48	340.5	63.74
400	385.2	74.19	390.6	82.03
450	406.9	94.00	437.2	102.7
500	428.6	114.9	481.2	125.7
510	432.6	119.2	489.6	130.6

Таблица 5. Энталпия сгорания и термодинамические параметры образования ПД, ТФК и ПТГФ ($T = 298.15$ К, $p = 101.325$ кПа)

Физическое состояние	$-\Delta H_c^\circ$	$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta S_f^\circ$, Дж/К моль	$-\Delta G_f^\circ$, кДж/моль	$\ln K_f^\circ$	Литература
	кДж/моль	кДж/моль				
1,3-Пропандиол, $C_3H_8O_2$, $M = 76.094$						
ж	1872.13 ± 1.34	451.73 ± 1.34	548.4	288.07	116.2	Настоящая работа
Терефталевая кислота, $C_8H_6O_4$, $M = 166.133$						
к	-	816.3	653.5 ± 1.0	621.5	250.7	[5]
Политриметилентерефталат, $[-C_{11}H_{10}O_4-]$, $M = 206.198$						
с ($\alpha = 0$)	5088.8 ± 1.5	669.0 ± 1.5	837.5	449.3	181.2	Настоящая работа
к ($\alpha = 100$)	5071.1 ± 1.5	686.7 ± 1.5	864.5	428.9	173.0	То же

Примечание. к – кристаллический, с – стеклообразный, ж – жидккий.
В случае ПТГФ – M повторяющегося звена.

В скобках указаны физические состояния реагентов: ч.к – частично кристаллический (степень кристалличности ПТГФ $\alpha = 51\%$), ж – жидкий, г – газообразный.

Измерена энергия сгорания ПТГФ степени кристалличности 51% (аморфная часть образца в стеклообразном состоянии). По полученным данным вычислены энталпии сгорания и образования частично кристаллического полимера, а по уравнениям

$$\Delta H_c^\circ (к) = \Delta H_c^\circ (\alpha) + (1 - \alpha)\Delta H_{пл}^\circ \quad (298.15 \text{ К}) \quad (5)$$

$$\Delta H_c^\circ (с) = \Delta H_c^\circ (\alpha) - \alpha\Delta H_{пл}^\circ \quad (298.15 \text{ К}) \quad (6)$$

(α – степень кристалличности, выраженная в долях) рассчитаны энталпии сгорания и образования для полимера в полностью кристаллическом и аморфном (стеклообразном) состояниях (табл. 5).

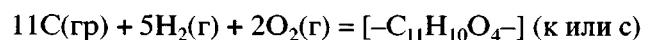
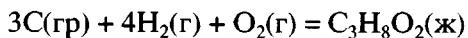
Значение $\Delta H_{пл}^\circ$ ($\alpha = 100\%$) при 298.15 К вычислено по $\Delta H_{пл}^\circ$ ($\alpha = 100\%$) при $T_{пл}^\circ$ и температурным зависимостям теплоемкости в кристаллическом и аморфном состояниях по формуле

$$\begin{aligned} \Delta H_{пл}^\circ (298.15 \text{ К}) &= \\ &= \Delta H_{пл}^\circ (T_{пл}^\circ) + \int_{298.15}^{T_{пл}^\circ} [C_p^\circ (к) - C_p^\circ (а)] dT \end{aligned} \quad (7)$$

Энтропию образования ΔS_f° рассчитывали по данным об энтропиях ПД, ПТГФ (табл. 3, 4 и ра-

бота [11]) и энтропиям газообразных водорода, кислорода и углерода в форме графита [15]. Функцию Гиббса образования ΔG_f° ПД и ПТГФ определяли по значениям ΔH_f° и ΔS_f° для них при тех же физических условиях.

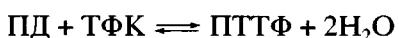
Все полученные значения термодинамических параметров образования ПД и ПТГФ относятся соответственно к процессам



В табл. 5 приведены полученные нами значения энталпии сгорания, энталпии, энтропии и функции Гиббса образования ПД и ПТГФ, а также ТФК [5].

Термодинамические параметры реакции синтеза политриметилентерефталата поликонденсацией ПД и ТФК (табл. 6)

Энталпия ΔH_p° синтеза ПТГФ



при 298.15 К и стандартном давлении рассчитана по энталпиям образования реагентов: полимера, ПД (получены в настоящей работе), ТФК [5] и воды [15]. При других температурах ΔH_p° найдена по формуле Кирхгоффа. Температурные зависимости теплоемкости, температуры и энталпии физических превращений ПТГФ и ПД взяты из

табл. 1–4 и работы [11], ТФК и воды – из работ [5] и [15]. Энтропии реакции ΔS_p° вычислены по абсолютным значениям энтропий реагентов: значения абсолютной энтропии терефталевой кислоты и воды взяты из работ [5] и [15], ПД и полимера – из табл. 3, 4 и работы [11]. Стандартные значения функции Гиббса реакции $\Delta G_p^\circ(T)$ рассчитаны по значениям энталпии и энтропии реакции при соответствующих температурах.

Значения энталпии, энтропии и функции Гиббса изученной реакции поликонденсации в массе в исследованной области температуры в основном положительны. Из этого следует, что данный процесс имеет нижнюю предельную температуру поликонденсации T_n° , оценка которой при $p = 101.325$ кПа по значениям ΔH_p° и ΔS_p° при 300 К (ПД и вода – жидкые, ТФК – кристаллическая, ПТТФ – кристаллический или стеклообразный) приводит к значениям $T_n^\circ = 840$ и 710 К соответственно. При $T > T_n^\circ$ значения стандартной функции Гиббса отрицательны. Это означает, что равновесие процесса сдвинуто вправо – в сторону образования ПТТФ и, наоборот, при $T < T_n^\circ$ $\Delta G_p^\circ(T) > 0$ и, следовательно, равновесие процесса сдвинуто влево. Однако, поскольку $\Delta G_p^\circ \leq -40$ Дж/К моль, процесс поликонденсации хотя и не протекает самопроизвольно, но термодинамически не запрещен [16], он возможен, например, при выводе образующегося твердого полимера из сферы реакции.

При одних и тех же температурах (табл. 6) энталпия поликонденсации в массе с образованием кристаллического ПТТФ меньше, чем для случая образования аморфного полимера. Энтропия поликонденсации с образованием кристаллического ПТТФ при каждой температуре меньше аналогичной величины для реакции поликонденсации с образованием аморфного полимера. Это приводит к меньшим значениями функции Гиббса синтеза кристаллического ПТТ по сравнению с аморфным, т.е. к большим значениям константы равновесия поликонденсации. Аналогичная картина наблюдалась и для синтеза полибутилентерефталата путем поликонденсации в массе 1,4-бутандиола и терефталевой кислоты.

Из табл. 6 видно, что физическое состояние ПД также существенно влияет на термодинамические характеристики поликонденсации.

Таблица 6. Термодинамические функции реакции синтеза политриметилентерефталата в массе путем поликонденсации ПД и ТФК ($p = 101.325$ кПа)

T, K	Физическое состояние реагентов*	$\Delta H_p^\circ, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_p^\circ, \text{Дж/К моль}$	$\Delta G_p^\circ, \text{кДж/моль}$
0	к; к; к; кI	8.94	6.8	8.94
0	к; к; с; кI	26.6	33.8	26.6
0	с; к; к; кI	2.37	-7.5	2.37
0	с; к; с; кI	20.1	19.5	20.1
100	к; к; к; кI	8.81	9.71	7.83
100	к; к; с; кI	26.5	36.7	22.8
100	с; к; к; кI	2.24	-9.72	3.21
100	с; к; с; кI	19.7	17.3	18.0
200	к; к; к; кI	9.48	14.0	6.68
200	к; к; с; кI	27.2	41.0	19.0
200	п.ж; к; к; кI	-0.71	-25.8	4.46
200	п.ж; к; с; кI	17.0	1.17	16.8
250	ж; к; к; кI	-2.75	-34.4	5.86
250	ж; к; с; кI	14.9	-7.4	16.8
298.15	ж; к; к; ж	8.94	11.3	6.31
298.15	ж; к; с; ж	27.4	38.3	16.0
300	ж; к; к; ж	9.74	11.6	6.25
300	ж; к; с; ж	27.4	38.6	15.8

* к – кристаллическое, с – стеклообразное, ж – жидкое, п.ж – переохлажденное жидкое; кI – кристаллическая модификация воды.

Авторы благодарны Н.Н. Смирновой и Т.А. Быковой за помощь в измерении теплоемкости мономера и полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pyda M., Boller A., Grebowicz J., Chuan H., Lebedev B.V., Wunderlich B. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1998. V. 36. № 14. P. 2499.
2. Cheng S.Z.D., Pan R., Bu H.S., Cao M.-Y., Wunderlich B. // Makromol. Chem. 1988. B. 189. № 7. S. 1579.
3. Cheng S.Z.D., Wunderlich B. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1986. V. 24. № 8. P. 1755.

4. Thermal Analysis / Ed. by Wunderlich B. Boston: Acad. Press, 1990.
5. Каракин Н.В. Термодинамика ароматических гетероцепных и гетероциклических полимеров. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1998.
6. Gonzales C.C., Perera J.M., Bello A. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1988. V. 26. № 6. P. 1397.
7. Grebowicz J., Chuan H.H. Progress Report. Westhollow Shell Chemical Company, 1996.
8. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
9. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 3. P. 623.
10. Лебедев Б. В., Кипарисова Е. Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1351.
11. Takeda K., Yamamoto O., Tsukushi I., Matsuo T., Suga H. // J. Molec. Struct. 1999. V. 479. № 2. P. 227.
12. Alford S., Dole M. // J. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
13. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. № 1. P. 143.
14. Лебедев Б.В. Дис... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1979.
15. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1965–1972. Вып. 1–6.
16. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н. Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1999.

Thermodynamics of the Poly(trimethyl terephthalate) Synthesis Reaction in the Range 0–300 K

L. Ya. Tsvetkova, T. G. Kulagina, and B. V. Lebedev

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

Abstract—The method of adiabatic vacuum calorimetry was applied to study the heat capacity of partially crystalline poly(trimethyl terephthalate) in the range 80–340 K and amorphous 1,3-propanediol in the range 6–300 K. Their combustion energies at 298.15 K were measured by calorimetry. The thermodynamic functions of 1,3-propanediol and the polymer in a wide temperature range, the standard thermodynamic characteristics of their reactions of formation from simple substances at 298.15 K, and the thermodynamic parameters of the poly(trimethyl terephthalate) bulk synthesis reaction were calculated using the data taken from the literature.