

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ СИНТЕЗА ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПО ДАННЫМ МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

Нафадзокова Л.Х., Овчаренко Е.Н., Козлов Г.В.

*Кабардино-Балкарский государственный университет,*

*Нальчик, Россия*

*Институт химической физики РАН,*

*Москва, Россия*

E-mail: lnaph@freemail.ru

Композиционные полимерные материалы с улучшенными свойствами находят широкое применение в современной технике. Одним из наиболее прогрессивных направлений создания наполненных материалов, где наполнитель определяет кинетику синтеза, структуру и свойства конечного продукта и одновременно выполняет роль катализатора, является синтез полимеров в присутствии неорганических наполнителей [1].

Насыщенные сложные полиэфиры, в частности полибутилентерефталат (ПБТ), используют в качестве конструкционных термопластов, обладающих хорошей тепло- и износостойкостью, прекрасной формруемостью. Эти свойства позволяют также применять их в качестве матричного материала для полимерных композитов [1]. Одним из перспективных путей поиска эффективных наполнителей-катализаторов является кинетическое исследование модельной реакции переэтерификации, проводимой в присутствии различных неорганических соединений. Выяснение на примере модельной системы круга наиболее эффективных наполнителей-катализаторов позволит использовать их для получения наполненного ПБТ и сравнить каталитическую активность наполнителя и традиционных катализаторов. Цель настоящей работы – выяснение моделирования кинетических кривых степень конверсии – время ( $Q-t$ ) для синтеза ПБТ в расплаве по данным исследований кинетики модельной реакции переэтерификации.

Кинетику модельной реакции переэтерификации метилбензоата гептанолом-1 в присутствии слюды и без нее исследовали при 443 К на газовом хроматографе «Биохром» с использованием в качестве внутреннего стандарта дифенилоксида по ранее описанной методике [1].

Использована слюда флагопит с полидисперсностью 0,749 и средневероятностным размером частиц  $0,23 \times 10^{-6}$  м. Применяли слюду, химически модифицированную серной кислотой (СМК).

Экспериментальные кинетические кривые  $Q-t$  для синтеза ПБТ при двух температурах ( $T=473$  и  $488$  К) получены по данным работы [2] следующим образом. Как известно [3], кинетику реакции второго порядка можно описать уравнением:

$$[A]^{-1} = [A]_0^{-1} + 2k_2 t, \quad (1)$$

где  $[A]_0$  и  $[A]$  – начальная и остающаяся к моменту времени  $t$  концентрации реагирующих веществ,  $k_2$  – константа скорости реакции второго порядка.

Приняв величины  $k_2$  по данным работы [2] и полагая  $Q=1-[A]$ , можно получить кинетические кривые  $Q-t$  в случае синтеза ПБТ. При этом интервал  $t$  был принят равным 0-480 мин.

В рамках фрактальной кинетики химических реакций величина  $Q$  как функция времени  $t$  определяется следующим образом:

$$Q \approx \eta_0 t^{(3-D_f)/2}, \quad (2)$$

где  $\eta_0$  – исходная вязкость реакционной среды,  $D_f$  – фрактальная размерность структуры продукта реакции (молекулы гептилбензоата в случае модельной реакции или макромолекулярного клубка в случае синтеза ПБТ).

Поскольку моделирование кривых  $Q-t$  для ПБТ выполняется по характеристикам модельной реакции переэтерификации, то в качестве  $D_f$  использованы размерности продукта этой реакции – гептилбензоата, величины которых для исследуемых реакций приведены в работе [5]. Это предполагает независимость (или слабую зависимость)  $D_f$  от молекулярной массы, что подтверждается экспериментально [6]. Однако, различие условий синтеза ПБТ и модельной реакции (первая протекает в расплаве, вторая – в растворе) требует внести коррекцию в определение фрактальной размерности расплава  $\Delta_f$  в первом случае. Как известно [7], при переходе от раствора, где окружением реагирующих веществ являются молекулы растворителя, к расплаву (конденсированному состоянию), где окружением являются аналогичные макромолекулы, фрактальная размерность  $\Delta_f$  повышается по сравнению с  $D_f$  и для линейных полимеров их соотношение имеет вид [7]:

$$\Delta_f = 1,5D_f . \quad (3)$$

Как показано в работе [8], величина  $\eta_0$  связана со структурной характеристикой  $\Delta_f$  (или  $D_f$ ) следующим уравнением:

$$\eta_0 = (0,585\Delta_f)^8 . \quad (4)$$

Таким образом, соотношение (2) с учетом уравнений (3) и (4) позволяет моделировать кинетические кривые  $Q-t$  без использования подгоночных параметров. На рис. 1 приведено сравнение экспериментальных (рассчитанных по уравнению (1)) и модельных кривых  $Q-t$ .

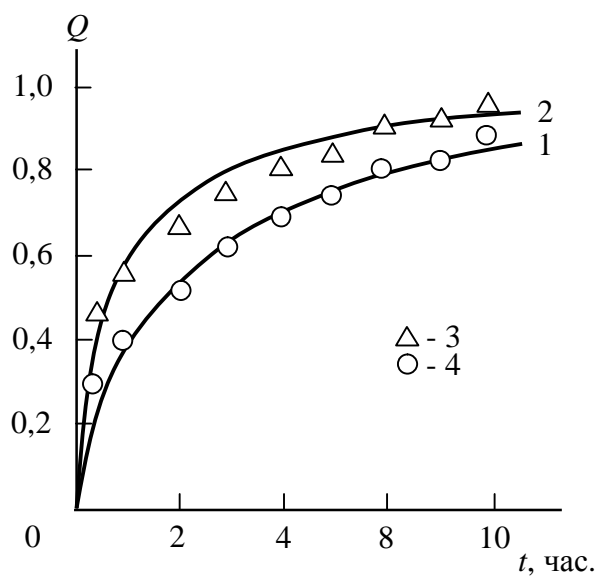


Рис. 1. Кинетические кривые степень конверсии – время ( $Q-t$ ) для синтеза ПБТ при  $T=473$  (1) и  $488$  К (2) (уравнение (1)) и модельные кривые  $Q-t$  для синтеза ПБТ без слюды (3) и в присутствии СМК (4).

Как можно видеть, для синтеза ПБТ при  $T=488$  К кривые  $Q-t$  хорошо описываются характеристиками модельной реакции без слюды, а при  $T=473$  К – реакции в присутствии СМК. Отметим, что модельная реакция в присутствии СМК протекает гораздо быстрее, чем реакция без слюды [5]. Иначе говоря, каких-либо прямых аналогий между

кинетикой модельной реакции и синтеза ПБТ в расплаве проводить нельзя. Это обусловлено различными значениями  $\eta_0$ , которые определяются очень сильной временной зависимостью  $\eta_0$  от  $\Delta_f$  (уравнение (4)).

#### Литература

1. Нафадзокова Л.Х., Васнев В.А., Тарасов А.И. Пласт. массы, 2001, № 3, с. 39-41.
2. Tong-yin Yu, Shou-kuan Fu, Chuan-yu Jiang, Wei-zhuang Cheng, Rui-yun Xu, Polymer, 1986, v. 27, № 7, p. 1111-1114.
3. Шляпников Ю.А., Кирюшин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., Химия, 1986, 256 с.
4. Kozlov G.V., Shustov G.B., Zaikov G.E. J. Balkan Tribolog. Assoc., 2003, v. 9, № 4, p. 467-514.
5. Нафадзокова Л.Х., Козлов Г.В., Гленкопачев М.А. Матер. Четвертого Междунар. междисципл. симп. «Фракталы и прикладная синергетика, ФиПС-2005», Москва, Интерконтакт, 2005, с. 115-118.
6. Козлов Г.В., Долбин И.В. Биофизика, 2001, т. 46, № 2, с. 216-219.
7. Kozlov G.V., Temiraev K.B., Shustov G.B., Mashukov N.I. J. Appl. Polymer Sci., 2002, v. 85, № 6, p. 1137-1140.
8. Kozlov G.V., Bejev A.A., Lipatov Yu.S. J. Appl. Polymer Sci., 2004, v. 92, № 4, p. 2558-2568.