

ВАРИАЦИЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ДЛЯ МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

Нафадзокова Л.Х., Козлов Г.В.

Кабардино-Балкарский государственный университет,

Нальчик, Россия

E-mail: lnaph@freemail.ru

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 – выполнить прогнозирование вязкости ПБТ, синтезируемого в расплаве, по данным 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 исходную слюду, а также слюду, химически модифицированную гидроксидом натрия и серной кислотой.

В рамках фрактальной кинетики химических реакций можно записать следующее простое соотношение [2]:

$$Q \sim M^{(3-D_f)/2}, \quad (1)$$

где Q – степень конверсии, M – молекулярная масса, D_f – фрактальная размерность структуры продукта реакции (в случае ПБТ – макромолекулярного клубка).

Поскольку прогнозирование вязкости ПБТ выполняется по характеристикам модельной реакции переэтерификации, то в качестве D_f использованы размерности молекулы продукта этой реакции – гептилбензоата, величины которых для исследуемых реакций приведены в работе [3]. Это предполагает независимость (или слабую зависимость) D_f от молекулярной массы, что подтверждается экспериментально [4]. Далее, произвольно полагая в случае реакции переэтерификации без слюды $M=10000$, можно определить константу пропорциональности в соотношении (1), которая равна 11,4, и затем рассчитать теоретическую величину M (M_m) для трех реакций синтеза ПБТ в расплаве в присутствии слюды, приняв $Q=100\%$.

Определить теоретические значения характеристической вязкости $[\eta]_m$ ПБТ можно с помощью уравнения Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta]_m = K_\eta M_m^\alpha, \quad (2)$$

где K_η - коэффициент пропорциональности, α - показатель, связанный с D_f уравнением [2]:

$$\alpha = \frac{3 - D_f}{D_f}. \quad (3)$$

В свою очередь, величина K_η может быть оценена следующим образом [5]:

$$K_\eta = \frac{21}{m_0} \left[\frac{1}{2500m_0} \right]^\alpha, \quad (4)$$

где m_0 – средний вес элементарного звена полимера, т.е., ПБТ (без боковых заместителей). Поскольку согласно соотношениям (1) и (2) величины $[\eta]_m$ определяются в относительных единицах, то произвольно выбираем $m_0=50$.

Определенные экспериментально величины приведенной вязкости η_{np} для ПБТ можно пересчитать в соответствующие значения характеристической вязкости $[\eta]_{эксн}$ с помощью уравнения Шульца-Блашке [2]:

$$[\eta]_{эксн} = \frac{\eta_{np}}{1 + Kc\eta_{np}}, \quad (5)$$

где K – коэффициент, равный 0,28, c – концентрация полимера в растворе при определении η_{np} .

Таким образом, используя полученные для модельной реакции переэтерификации значения фрактальной размерности D_f структуры молекулы гептилбензоата и уравнения (1)-(5), можно оценить величины $[\eta]_m$ и сравнить их с соответствующими экспериментальными значениями $[\eta]_{эксн}$ для ПБТ, синтезированного в расплаве. Такое сравнение показано на рис. 1, из которого следует хорошее соответствие теории и эксперимента, несмотря на применение ряда упрощающих допущений. Следовательно, полученные при исследовании кинетики модельной реакции переэтерификации результаты могут быть использованы для прогнозирования вязкости продукта полипереэтерификации в расплаве, т.е., полибутилентерефталата.

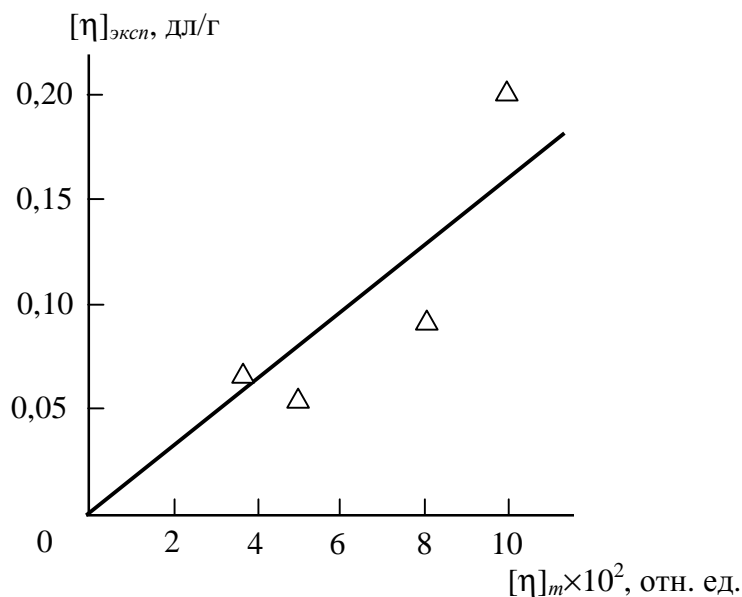


Рис. 1. Сравнение теоретических $[\eta]_m$ и экспериментальных $[\eta]_{эксн}$ значений характеристической вязкости ПБТ, полученного без слюды и в ее присутствии.

Литература

1. Нафадзокова Л.Х., Васнев В.А., Тарасов А.И. Пласт. массы, 2001, № 3, с. 39-41.
2. Kozlov G.V., Shustov G.V., Zaikov G.E. J. Balkan Tribolog. Assoc., 2003, v. 9, № 4, p. 467-514.
3. Нафадзокова Л.Х., Козлов Г.В., Тленкопачев М.А. Матер. Четвертого Междунар. междисциплинар. симп. «Фракталы и прикладная синергетика, ФиПС-2005», Москва, Интерконтакт, 2005, с. 115-118.
4. Козлов Г.В., Долбин И.В. Биофизика, 2001, т. 46, № 2, с. 216-219.
5. Аскадский А.А. Физико-химия полиарилатов. М., Химия, 1968, 214 с.