

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

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

Кабардино-Балкарский государственный университет,

Нальчик, Россия

*lnaph@freemail.ru

Насыщенные сложные полиэфиры, в частности полибутилентерефталат (ПБТ), используют в качестве конструкционных термопластов, обладающих хорошей тепло- и износостойкостью, прекрасной формуетемостью. Эти свойства позволяют также применять их в качестве матричного материала для полимерных композитов. Одним из перспективных путей поиска эффективных катализаторов для таких систем является кинетическое исследование модельной реакции переэтерификации, проводимой в присутствии различных катализаторов и сравнение ее с результатами аналогичной реакции без катализатора. Выяснение на примере модельной системы круга наиболее эффективных катализаторов позволяет использовать их для получения как ненаполненного, так и наполненного ПБТ и сравнить каталитическую активность разных катализаторов. Цель настоящей работы – исследование влияния концентрации катализатора тетрабутоксититана (ТБТ) на кинетику реакции переэтерификации.

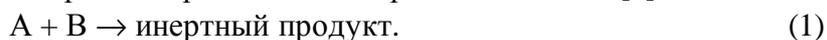
Кинетику модельной реакции переэтерификации метилбензоата гептанолом-1 в присутствии катализатора (ТБТ) и без него исследовали при 443 К на газовом хроматографе «Биохром» с использованием в качестве внутреннего стандарта дифенилоксида по ранее описанной методике [1]. Константу скорости реакции k_1 рассчитывали по уравнению необратимой реакции первого порядка.

Использован ТБТ марки «ч», который трижды перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с температурой кипения $T_{кип}=430-432$ К при давлении 1,33 ГПа. Полученную таким образом фракцию хранили закрытой под молекулярным ситом 4А.

Для кинетических исследований четырехгорлую колбу продували аргоном и вводили в нее метилбензоат и гептанол-1. После погружения колбы в предварительно разогретое до 443 К силиконовое масло в реакционную смесь вводили ТБТ. Концентрация катализатора составляла 0,02 и 0,10 мольн. % в расчете на реагент, взятый в недостатке. Через определенные промежутки времени отбирали пробы откалиброванным шприцем через самозатягивающуюся мембрану. Отобранную реакционную смесь охлаждали, впрыскивая в предварительно взвешенное количество стандартного раствора. Отобранные пробы анализировали на газовом хроматографе, как описано выше, с использованием гелия в качестве газа-носителя [1].

Сравнение кинетических кривых степень конверсии – продолжительность реакции ($Q-t$) для трех реакций переэтерификации (без катализатора, в присутствии 0,02 и 0,10 мольн. % ТБТ) показало, что введение катализатора приводит как к количественным, так и качественным изменениям кинетики реакции переэтерификации. Количественный аспект изменения кинетики заключается в том, что введение ТБТ резко ускоряет реакцию. Так, если для реакции переэтерификации без катализатора при $t=135$ мин. величина Q составляет только 0,13, то при этой же продолжительности реакция переэтерификации в присутствии ТБТ практически завершается ($Q\approx 0,94$). Это различие отражено и в величинах константы скорости реакции k_1 – для реакции переэтерификации без катализатора $k_1\approx 1,7\times 10^{-5}$ с⁻¹, а в присутствии ТБТ – $k_1\approx 3,4\times 10^{-4}$ с⁻¹, т.е., введение катализатора увеличивает k_1 примерно в 20 раз. Качественное различие заключается в том, что введение ТБТ изменяет форму кинетической кривой $Q(t)$ – для реакции без катализатора эта зависимость линейна, в присутствии ТБТ – криволинейна с уменьше-

нием скорости реакции dQ/dt по мере роста t . В общем случае реакция переэтерификации может моделироваться как реакция рекомбинации реагентов А и В [2]:



Для линейных зависимостей $Q(t)$ кинетика реакции переэтерификации описывается в рамках теории среднего поля, где спад концентрации реагента А ρ_A ($\rho_A=1-Q$) дается соотношением [2]:

$$\rho_A \sim (k_1 t)^{-1}. \quad (2)$$

Соотношение (2) предполагает гомогенное распределение реагентов в реакционной среде, для которого $dQ/dt=\text{const}$, т.е., линейную зависимость $Q(t)$ [3]. При введении катализатора зависимости $Q(t)$ описываются скейлинговыми соотношениями [2]:

$$\rho_A \sim t^{-\alpha} \quad (3)$$

для малых времен и

$$\rho_A \sim \exp(-At^\alpha) \quad (4)$$

для больших времен.

В соотношениях (3) и (4) показатель α зависит от размерности реакционного пространства d и определяется как $d/4$ в случае свободной диффузии [2]. Криволинейность зависимости $Q(t)$ и снижение dQ/dt по мере роста t обусловлены гетерогенностью реакционной среды [3]. Таким образом, введение ТБТ приводит к локальным флуктуациям плотности распределения катализатора, что замедляет реакцию по мере ее протекания.

Построение зависимостей ρ_A от t в двойных логарифмических координатах согласно соотношению (3) показало, что $\alpha=0,75$, т.е., $d=3$ и реакция переэтерификации, как и следовало ожидать, протекает в трехмерном евклидовом пространстве. Деление продолжительности реакции t на малые и большие времена связано с диффузией ТБТ в реакционной среде. Если $t < t_\xi$, где t_ξ - характеристическое время, необходимое для прохождения частицы через область локальной флуктуации, то времена относятся к малым, а при $t > t_\xi$ - к большим [2].

Наиболее интересной особенностью реакции переэтерификации в присутствии 0,02 и 0,10 мольн. % ТБТ является то, что увеличение концентрации катализатора в 5 раз практически не изменяет кинетику реакции и при малых временах величина Q для обеих концентраций ТБТ определяется одним уравнением:

$$Q = 1 - 7,1t^{-d/4}, \quad (5)$$

где t дается в минутах, а $d=3$.

Следовательно, основным фактором, определяющим кинетику реакции переэтерификации в присутствии ТБТ, является не содержание катализатора, а его локальные флуктуации, увеличивающие продолжительность реакции в 2-3 раза.

Список литературы

1. Нафадзокова Л.Х., Васнев В.А., Тарасов А.И. // Пласт. массы, 2001, № 3, с. 39-41.
2. Kang K., Redner S. // Phys. Rev. Lett., 1984, v. 52, № 12, P. 955.
3. Копельман Р. В кн.: Фракталы в физике. Ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. М., Мир, 1988, с. 524.