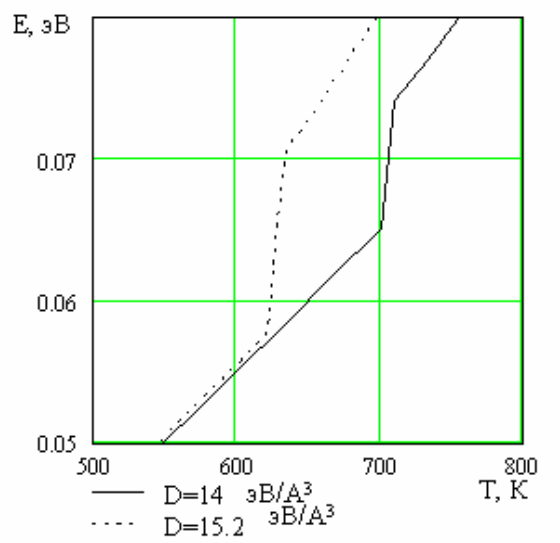

Рисунок 1. Температурная зависимость внутренней энергии на одну частицу при разных ангармонических константах D потенциала подложки

Таким образом, предложенная модель позволяет проследить структурные фазовые переходы в плёнках, а также рассчитать интересующие различные динамические и термодинамические свойства с учётом летерального взаимодействия между частицами и влияния поля подложки.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ СИНТЕЗА ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПО ДАННЫМ МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

Нафадзокова Л.Х., Овчаренко Е.Н., Козлов Г.В.
Кабардино-Балкарский государственный университет,Нальчик,
Институт химической физики РАН, Москва

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 формуемостью. 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 $0{,}23\times10^{-6}$ 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:

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

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:

$$Q \approx h_0 t^{(3-D_f)/2}\,, \qquad (2)$$

где η_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 Δ_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 Δ_f повышается по сравнению с D_f и для линейных полимеров их соотношение имеет вид [7]:

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

Как показано в работе [8], величина η_0 связана со структурной характеристикой Δ_f (или D_f) следующим уравнением:

$$h_0 = \left(0{,}585\Delta_f\right)^8 . \quad (4)$$

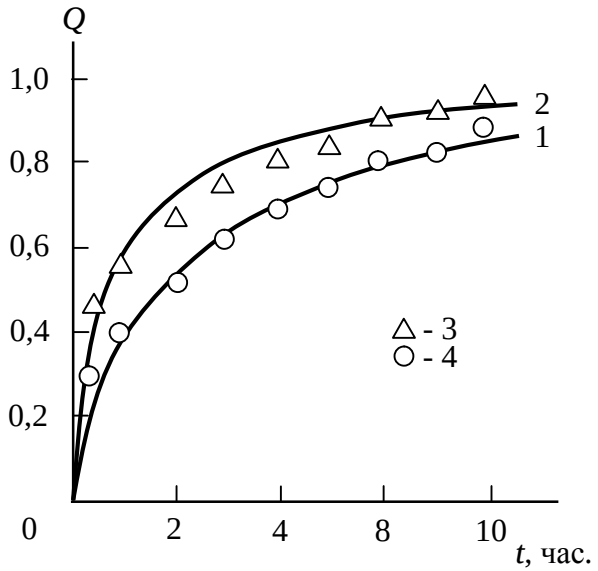

Рисунок 1. Кинетические кривые степень конверсии – время (*Q-t*) для синтеза ПБТ при *T*=473 (1) и 488 К (2) (уравнение (1)) и модельные кривые *Q-t* для синтеза ПБТ без слюды (3) и в присутствии СМК (4).

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*.

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 η_0, которые определяются очень сильной временной зависимостью η_0 от Δ_f (уравнение (4)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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., Тленкопачев 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.

ВАРИАЦИЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ДЛЯ МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

Нафадзокова Л.Х., Козлов Г.В.
Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

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 формуемостью. 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 $0{,}23\times10^{-6}$ 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]:

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

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:

$$[h]_m = K_h M_m^a, \qquad (2)$$

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

$$a = \frac{3-D_f}{D_f}. \qquad (3)$$

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

$$K_h = \frac{21}{m_0}\left[\frac{1}{2500 m_0}\right]^a, \qquad (4)$$

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 $\eta_{пр}$ для ПБТ можно пересчитать в соответствующие значения характеристической вязкости $[\eta]_{эксп}$ с помощью уравнения Шульца-Блашке [2]:

$$[h]_{эксп} = \frac{h_{пр}}{1+Kch_{пр}}, \qquad (5)$$

где K – коэффициент, равный 0,28, c – концентрация полимера в растворе при определении $\eta_{пр}$.

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 $[\eta]_{эксп}$ 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.