

## Задача 6. Полиэтерификация.

Цель работы: Исследование кинетики каталитической линейной поликонденсации этиленгликоля и дикарбоновой кислоты в расплаве. Определение энергии активации процесса.

Реактивы: Этиленгликоль ( $M=62$  г/моль,  $\rho=1.116$  г/мл), диэтиленгликоль ( $M=106$  г/моль,  $\rho=1.118$  г/мл), адипиновая кислота ( $M=146$  г/моль,  $\rho=1.366$  г/мл), *n*-толуолсульфо кислота ( $M=172$  г/моль), хлороформ, этанол, спиртовой раствор КОН (1н), раствор фенолфталеина.

Приборы и посуда: Электроплитка, соединенная с реле и контактным термометром, электромеханическая мешалка, подъемный столик, баня со сплавом Вуда, термометр, колба двугорлая на 150 мл, колбы конические на 100 мл (6 шт.), груша резиновая, мерные цилиндры на 10 и 25 мл, пипетка на 5 мл, бюретка на 25 мл, часовые стекла, аналитические весы.

### Теоретическая часть

Скорость линейной поликонденсации дикарбоновой кислоты и гликоля измеряют по изменению концентрации одной из функциональных групп, расходуемых в реакции:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = -\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k[X][\text{COOH}][\text{OH}]$$

где  $k$  — константа скорости реакции третьего порядка ( $\text{л}^2/(\text{моль}^2\cdot\text{с})$ ),  $[X]$  — концентрация катализатора, которую в случае сильной кислоты принимают постоянной.

Если исходные реагенты взяты в эквимольных количествах, т.е.  $[\text{COOH}]=[\text{OH}]=C$ , то

$$-\frac{dC}{dt} = k_x C^2, \quad (24)$$

где  $k_x=k[X]$  — константа скорости реакции второго порядка ( $\text{л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$ ), зависящая от концентрации катализатора. После интегрирования уравнение (24) принимает вид:

$$\bar{P}_n = \frac{C_o}{C} = \frac{1}{1-q} = 1 + k_x C_o t, \quad (25)$$

где  $\bar{P}_n$  — степень полимеризации полимера,  $C_o$  и  $C$  — начальная и текущая концентрации одной из функциональных групп,  $q=(C_o-C)/2$  — степень превращения реакции.

Уравнение (25) справедливо для неравновесных процессов и для начальной стадии равновесных процессов, когда можно пренебречь скоростью обратной реакции.

Равновесные и неравновесные реакции поликонденсации различаются кинетическими характеристиками. Скорости равновесных процессов невелики ( $10^{-3}$ — $10^{-5}$  л/(моль·с)), а их энергии активации достаточно высоки (84—167 кДж/моль), они могут быть как экзо-, так и эндотермическими. Для реакций неравновесной поликонденсации характерны высокие скорости (до  $10^5$  л/(моль·с)) и низкие энергии активации (8—42 кДж/моль), они обычно сильно экзотермичны.

Для определения кинетических параметров линейной поликонденсации в ходе реакции последовательно отбирают ряд проб реакционной смеси и титрованием определяют содержание в них непрореагировавших групп карбоксильных групп. Рассчитывают степень полимеризации, степень превращения и константу скорости реакции. Из температурной зависимости константы скорости оценивают энергию активации полиэтерификации.

Методика работы.

Собрать прибор для проведения реакции, представляющий собой двугорлую колбу, снабженную электромеханической мешалкой. Одно горло остается открытым и используется для взятия проб реакционной смеси.

Включают в сеть электроплитку с баней со сплавом Вуда, предварительно установив на контактном термометре требуемую температуру. Реакцию полиэтерификации проводят одновременно на двух рабочих местах: на одном при 130°C, а на другом при 150°C.

В реакционные колбы загружают реагенты согласно таблице:

Реагенты	Количество			Концентрация (моль/л) в исходной смеси
	моль	грамм	мл	
<i>n</i> -толуолсульфокислота	0.0016	0.275	—	[X]=
адипиновая кислота	0.2	29.2	21.4	C <sub>o</sub> =[COOH]=
этиленгликоль	0.2	12.4	11.1	—
(или) диэтиленгликоль	0.2	21.2	19.0	—

Сухие реагенты взвешивают на часовом стекле на аналитических весах. Рассчитывают концентрации в исходной смеси карбоксильных групп и катализатора.

Когда сплав Вуда в бане полностью расплавится, осторожно поднимают подъемный столик до погружения реакционной смеси в термостатирующую жидкость. Включают мешалку.

В каждом опыте отбирают по 6 проб в пронумерованные колбы, которые надо предварительно взвесить на аналитических весах. Первую пробу берут через 30 мин. после расплавления реакционной массы, последующие 5 проб берут с интервалом 15 мин.

Перед взятием пробы выключают мешалку, вводят в реактор пипетку, в течение нескольких секунд дают ей прогреться и с помощью резиновой груши затягивают в нее 1—2 мл реакционной смеси. Во избежание застывания массы ее быстро выдувают во взвешенную колбу. Колбе с пробой дают остыть и взвешивают.

Затем в каждую пробу приливают по 10 мл хлороформа и 10 мл этанола, растворяют полимер и титруют спиртовым раствором КОН по фенолфталеину до бледно розовой окраски.

Результаты измерений записывают в таблицу:

Температура опыта:				Время расплавления смеси:					
№ проб	Время t, с	Вес колбы		Вес пробы g (г)	KOH		Ge	$\frac{1}{1-q}$	q
		Пустой (г)	с пробой (г)		V (мл)	B (г-экв)			

По окончании измерений разберите прибор, вылейте остатки реакционной смеси и оттитрованные растворы в склянку для слива (под тягой), вымойте и просушите стеклянную посуду, которой Вы пользовались, и вновь соберите прибор.

Обработка результатов.

Каждая проба, отобранная в момент времени  $t$ , содержит как прореагировавшие, так и непрореагировавшие молекулы мономеров и катализатор. Поэтому уравнение материального баланса для пробы имеет вид:  $g = M_{зв} \cdot N_o + (1-q)M_e \cdot N_o + M_x \cdot N_o \cdot \alpha$ , где  $g$  — вес пробы (г),  $M_{зв}$ ,  $M_e$ ,  $M_x$  — молекулярные массы соответственно повторяющегося звена в цепи полимера на одну эфирную связь, воды и катализатора,  $N_o$  — число молей карбоксильных групп в исходной смеси,  $\alpha = N_x/N_o$  — отношение числа молей катализатора к числу молей карбоксильных групп в исходной смеси.

При титровании пробы щелочь расходуется на нейтрализацию молекул непрореагировавших карбоксильных групп адипиновой кислоты и нейтрализацию катализатора. Поэтому  $b = VT10^{-3} = (1-q)N_o + \alpha N_o$ , где  $b$  и  $V$  — количество щелочи, пошедшей на титрование пробы соответственно в г-эквивалентах и в мл,  $T$  — титр раствора щелочи (г-экв/л).

Введем нейтральный эквивалент пробы:  $G_e = g/b$  и, решая суммарное уравнение относительно  $1/(1-q)$ , получаем основное уравнение для построения кинетической кривой реакции поликонденсации:

$$\frac{1}{1-q} = \frac{G_e - M_{\%}}{M_{\%} + M \cdot \alpha - \alpha G_e}, \quad (26)$$

которое для системы этиленгликоль — адипиновая кислота принимает вид:

$$\frac{1}{1-q} = \frac{G_e - 18}{86.7 - 0.004G_e}, \quad (27)$$

а для системы диэтиленгликоль — адипиновая кислота:

$$\frac{1}{1-q} = \frac{G_e - 18}{108.7 - 0.004G_e}. \quad (28)$$

В одних координатах строят два графика зависимости  $1/(1-q)$  от времени для двух температур. На ось координат наносят также значения степеней превращения ( $q$ ), соответствующие первой и последней пробам. Из угла наклона прямых, зная исходную концентрацию карбоксильных групп, находят константу скорости ( $k_x$ ) бимолекулярной

реакции. Затем, зная концентрацию катализатора, определяют константу скорости ( $k$ ), не зависящую от концентрации катализатора.

Из значений констант скоростей ( $k$ ), определенных при разных температурах, рассчитывают энергию активации реакции на основании уравнения Аррениуса:

$$E = \frac{R(\ln k_2 - \ln k_1)}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad (29)$$

где  $T$  — температура эксперимента (К),  $R=8.31$  Дж/(моль·К) — газовая постоянная.

Результаты расчетов представляют в виде таблицы:

$T$ (К)	$k_x$ , л/(моль·с)	$k$ , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> ·с)	$E_a$ , кДж/моль

Задание: Написать реакцию образования полиэфира для данной пары мономеров. Проанализировать кинетические зависимости реакции полиэтерификации. Из полученного значения  $E_a$  определить тип процесса (равновесный или неравновесный).