

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 _o =[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 ² /(моль ² ·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).