

гидроксил – ион) в адсорбционном комплексе агрессивными анионами, протекают преимущественно по диссоциативному S_N1 механизму.

ВЛИЯНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Малютина А.И., Харичкин А.С., Грехнева Е.В.

Курский государственный технический университет

Существенное влияние на количественные характеристики щелочного гидролиза полиэтилентерефталата (ПЭТФ) оказывают добавки этиленгликоля (ЭГ) [1] и четвертичных аммониевых оснований [2].

В данной работе была предпринята попытка оценить степень влияния добавок ЭГ и четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) на гидролиз ПЭТФ гидроксидом натрия в бисерной мельнице при температуре 80°C.

В первую очередь изучалась зависимость скорости гидролиза от количества вводимого в систему ЭГ. Следует отметить, что ЭГ добавлялся таким образом, что общее содержание в реакционной смеси ЭГ и воды было постоянным (54 % от массы загрузки). Анализ данной зависимости позволил сделать вывод о том, что увеличение содержания ЭГ в реакционной смеси привело к росту скорости процесса. Однако, с другой стороны, уже при содержании ЭГ более 30 % от общей массы загрузки происходит существенное нарастание вязкости системы по ходу процесса. В результате установлено, что наиболее оптимальное содержание ЭГ в реакционной смеси составляет 27 % масс, что соответствует массовому соотношению этиленгликоль: вода=1:1. В таких условиях процесс протекает на 90 % за 28 минут, что в два раза быстрее варианта, проводимого без ЭГ.

Далее проводилась оценка влияния на гидролиз ПЭТФ различных по природе добавок ЧАС (в количестве 3% от общей массы загрузки): тетраметиламмоний йодистый, триэтилбензиламмоний хлористый, катамин АБ, катионактивные ПАВ производные триэтаноламина и нормальных таловых кислот и гидрированных аналогов этих производных. Как оказалось, в некоторых случаях это влияние существенно, причем как в сторону ускорения (90 % менее чем за 20 минут), так и в сторону замедления процесса. Однако однозначного ответа о закономерностях этого влияния пока дать не возможно. Так, например, в случаях с вышеуказанными катионактивными ПАВ идет существенное нарастание вязкости по ходу процесса, а с гидрированными аналогами это влечет за

собой еще и потерю эффективности работы бисерной мельницы и, как следствие, самоторможение процесса.

Однако, в результате проведенного эксперимента, удалось доказать, что варьируя природу ЧАС щелочной гидролиз ПЭТФ может проходить за 10 – 15 мин (при температуре 80 °С и атмосферном давлении). Возможно, для улучшения качественных и количественных характеристик процесса имеет смысл уменьшить содержание ЧАС в исходной реакционной смеси или же увеличить долю жидкой фазы в системе.

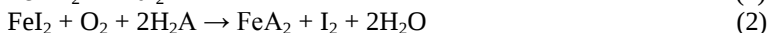
1. Пат. US 3544622. Int. Cl. C07C51/09. Alkaline saponification of polyethylene terephthalate at high temperatures using controlled amount of sodium hydroxide.
2. Пат. WO 95/10499. Int. Cl. C07C51/09. Process for recovering dicarboxylic acid with reduced impurities from polyester polymer.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖЕЛЕЗА С ДИКАРБОНОВЫМИ ЖИРНЫМИ КИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ СПИРТОВ КАК КОМПОНЕНТОВ ЖИДКИХ СРЕД И СТИМУЛИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ЙОДА

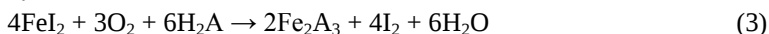
Михалевская Н.С., Гречушников Е.А., Иванов А.М.

Курский государственный технический университет

Ранее было показано, что взаимодействие железа с дикарбонowymi (как и с монокarбонowymi) кислотами протекает по схеме



или



В процессе выполненного эксперимента установлено, что наиболее легко количественное превращение кислоты в соль(и) железа (II или III, либо II и III) происходит в тех случаях, когда в жидкой фазе реакционной смеси присутствуют спирты жирного ряда. Представляло интерес выяснить, как указанные характеристики зависят от природы используемой дикарбоновой кислоты.

В качестве последней испытаны щавелевая, малоновая, янтарная, адипиновая и себациновая кислоты. Все они существенно отличаются по силе (pK_a 1,27 и 4,27; 2,86 и 5,70; 4,21 и 5,64; 4,42 и 5,28; 4,62 и 5,58). Однако скорости их превращения в соответствующие соли, как и длительности количественного расходования указанных кислот с ростом молекулярной массы кислоты соответственно увеличиваются и уменьшаются, причем по далеко не простым зависимостям. Следовательно сила кислоты в рассматриваемых вопросах определяющего значения не имеет и искать какие-либо корреляции с величиной pK_a нет смысла. Скорее всего значительно большее