

Обработанные ткани испытывались по следующим показателям: 1) прочность на разрыв; 2) усадка; 3) несминаемость в мокром состоянии на приборе СМ-10 до стирки и после стирок; 4) содержание аппрета на ткани до стирки и после стирок.

Из результатов физико-химических показателей, представленных в табл. 2, видно, что по своим свойствам опытные препараты этамонов БДС N1 и N2 однозначны. Эффект несминаемости удовлетворяет требованиям ГОСТа на данный вид отделки. Падение прочности на разрыв меньше, чем при использовании ходового препарата Этамона ДС и опытного препарата Этамона БДС N3.

ВЫВОДЫ

1. Недостатками существующих в настоящее время препаратов для отделки хлопчатобумажных и льняных тканей являются неспособность их сообщать этим тканям малоусадочность и несминаемость в мокром состоянии.

2. Недостатками ходового в настоящее время отделочного препарата этамона ДС следует считать следующие: при его использовании происходит потеря прочности нити на разрыв от 13 до 30 % или этилового эфира бензолмоносульфокислоты, где полезно используется только одна метильная группа, препарат выпускается

кается в виде 50 %-го водного раствора, что усложняет процесс транспортировки. Выход этамона ДС относительно невысок – 78 % от теоретического. Препарат получают с повышенной цветностью, что отрицательно сказывается на заключительной отделке отбеленных тканей, так как требуется дополнительная стадия очистки ходового препарата активированным углем.

3. Этамон БДС, полученный в лаборатории Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина – бесцветный кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде. Его растворы устойчивы к жесткой воде и растворам электролитов. Не выпадает в осадок в кислых и щелочных растворах. Получается с количественным выходом.

4. Алкилирующий агент, применяемый для образования четвертичной соли этамона БДС, малотоксичен, в отличие от чрезвычайно токсичного диметилсульфата (учитывая, что этамон ДС выпускается в виде 50 %-го раствора и способы его очистки).

5. Как и другие отделочные препараты, этамон БДС может быть использован в качестве антисептика для синтетических, шелковых, вязкозных и ацетатных тканей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крюкова А.С., Лапина Р.А., Черкасова Г.Н. // Текстильная промышленность. Москва, СПб., 1968. № 9. С. 55.

УДК 620.193

РАСЧЕТ СТЕПЕНИ ЗАВЕРШЕННОСТИ РЕАКЦИИ

© Л.С. Ширяева, О.М. Ширяев, О.И. Семенов, Н. Ромашенкова

Shiryayeva L.S., Shiryayev O.M., Semenov O.I., Romashenkova N. The calculation of the degree of reaction completeness. The article contains a detailed account of the issue.

Для поглощения выделяющегося в процессе деполимеризации полимера – хлороводорода – HCl, поглощительные склянки заливались 50 мл 0,1 н раствора едкого натра. Для титрования раствора едкого натра после поглощения хлороводорода отбирается пипеткой раствор, объемом 20 мл и оттитровывается 0,1 н раствором

Количество NaOH, взятой для поглощения HCl:

$$X = \frac{V_1 \cdot 0,1 \text{ н} \cdot K \cdot M_{\text{NaOH}}}{1000} = \frac{50 \cdot 0,1 \cdot 1,0192 \cdot 40}{1000} = 0,2040;$$

где V_1 – количество мл NaOH, залитое в поглощительные склянки, K – поправочный коэффициент на нормальность щелочи, $K = 1,0192$, M_{NaOH} – моль NaOH.

$$\alpha = \frac{0,2040 \cdot V}{V_1} = \frac{0,2040 \cdot 20}{50} = 0,815,$$

где V – количество мл NaOH, взятое в пробе для титрования.

Количество HCl в г эквивалентное едкому натру

$$y = \frac{0,0815 \cdot M(\text{HCl})}{M(\text{NaOH})} = 0,07436,$$

$$\sigma = \frac{V \cdot 0,1 \cdot K \cdot M(\text{HCl})}{1000} = \frac{18,8 \cdot 0,1 \cdot 1,0751 \cdot 36,5}{1000} = 0,0737,$$

где V – количество мл HCl, которое пойдет на титрование 20 мл раствора NaOH

Количество поглотившегося HCl в пробе

$$\gamma = y - \sigma = 0,07436 - 0,0737 = 0,0066.$$

Общее количество поглотившегося HCl:

$$w = \gamma \cdot V_1 / V = 0,0066 \cdot 50 / 20 = 0,0165$$

Количество HCl, которое теоретически должно выделяться при 100 %-ном протекании реакции:

$$\%_{\text{теор}} = \frac{M_{\text{HCl}}}{M_{\text{соед}}} \cdot g = 36,5/203 \cdot 0,55 = 0,0990$$

M – соединения II = 203 г, g – навеска соединения II.

Количество HCl, выделившегося к данному времени, в %

$$\frac{w}{\%_{\text{теор}}} \cdot 100 = \frac{0,0165}{0,0988} \cdot 100 = 16,7.$$

Так как существенное влияние на степень завершённости оказывает температура, необходимо постоянно проверять этот параметр по формуле $\rho = \frac{x}{a}$, где

x – количество выделившегося HCl к данному моменту времени τ , a – общее количество HCl при протекании процесса на 100 %. Степень завершённости реакции определяется из графической зависимости % завершённости – τ , ч.

Пример расчета константы скорости реакции полимеризации. Допустим, что порядок реакции соединения I и II подчиняется закономерностям бимолекулярных реакций, для которых константа скорости определяется по уравнению второго порядка.

$$K = \frac{x}{a\tau(a-x)},$$

где a – начальная концентрация функциональных групп, x – концентрация функциональных групп в данный момент времени, в моль/л, τ – промежуток времени, в течение которого проходит реакция, с.

Пример. Начальная концентрация функциональных групп рассчитывается по формуле:

$$\frac{M_{\text{II}} \cdot V}{1000} \cdot g = \frac{203 \cdot 100}{1000} = 20,3,$$

где g – 1 моль/л, соединения II, $g_1 - a$ моль/л. g_1 навеска соединения II, a в условиях опыта = $1 \times 1,1/20,3 = 0,0543$ моль/л.

Концентрация функциональных групп к данному моменту времени $x = a \cdot \epsilon = 0,0543 \cdot 0,4 = 0,0217$ моль/л, где ϵ – степень завершённости реакции к данному времени τ .

Константа скорости реакции $a = 0,0543$. Экспериментально найдено в степени завершения $\epsilon = 0,4$

$$K = \frac{x}{a\tau(a-x)} = \frac{0,0217}{0,0543 \cdot 3000(0,0543 - 0,0217)} = 34 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{с}.$$

Пример расчета энергии активации предэкспоненциального множителя или стерического фактора. Энергия активации рассчитывается по уравнению Аррениуса:

$$E = 4,57 \text{tg} \alpha \cdot r,$$

где r – коэффициент корреляции. $E = 4,57 \cdot 5,96 \cdot 1000 = 27200$ кДж.

Тангенс угла наклона определяется из графика зависимости константы скорости реакции от абсолютной температуры

$$K = A \cdot e^{-E/RT}.$$

Уравнение прямой линии:

$$\lg K = \lg(pZ_0) - \text{tg} \alpha \cdot \epsilon \cdot 1/T \cdot 10^3 = \lg(pZ_0) - 5,96 \cdot 1/T \cdot 10^3.$$

Из графика зависимости $\lg K - 1/T \cdot 10^3$ выбираем любую точку с этой прямой. Например, $\lg K = -2,54$, при $1/T \cdot 10^3 = 2,36$.

Сферический фактор рассчитывается по уравнению $P = Za/Z$, где Z для нормальных бимолекулярных реакций равен $2,8 \cdot 10^{11}$. Отсюда: $\lg(pZ_0) = -2,54 + 5,96 \cdot 2,36 = 2,87 \cdot 10^{11}$. $Z = 2,88 \cdot 10^{11}$.

$$P = \frac{2,87 \cdot 10^{11}}{2,88 \cdot 10^{11}} = 0,99.$$

Таким образом, коэффициент корреляции r равен 0,99. Полученные данные для Z в данном интервале – $2,87 \cdot 10^{11}$, эта величина не отличается от приведенного выше значения для нормальных бимолекулярных реакций. Для точного расчета Za необходимо знать относительную молярную массу – Mr и ρ – плотность соединений, вступающих в реакцию.

Определение приведенной вязкости полимера ($\eta_{\text{прив}}$). Для определения $\eta_{\text{прив}}$ используются 0,5% раствора исследуемых полимеров в свежеперегнанном растворителе. В нашем примере растворителем служит смесь крезолов.

$$\eta_{\text{прив}} = \frac{\tau_{\text{р-ра}} - \tau_{\text{р-ля}}}{\tau_{\text{р-ля}} \cdot C},$$

где $\tau_{\text{р-ля}}$ – время истечения раствора полимера при нагревании, с, $\tau_{\text{р-ра}}$ – время истечения полимера в растворителе, С – концентрация полимера в растворителе.

БЛАГОДАРНОСТИ: Глубокая благодарность и признательность кандидату химических наук, доценту Я.Э. Брюске за постоянную и внимательную поддержку в работе.