

ацетата марганца и процесса поликонденсации – оксида сурьмы (III). Последний в условиях синтеза способен восстанавливаться до металлической сурьмы, которая придает полимеру серый цвет и, находясь в виде вкраплений, в ряде случаев затрудняет дальнейшую переработку полимера.

Нами, совместно с сотрудниками ЦИЛ ОАО «Могилевхимволокно», исследованы другие катализаторы, имеющие достаточную стабильность, хорошую каталитическую активность и селективность при синтезах полиэфиров. Были выбраны Ti-содержащие катализаторы – тетрабутоксититан (ТБТ), тетрайзопропоксититан (ТИТ) и диоксид титана на твердом носителе. Один из них – ТБТ используется в производстве другого полиэфира – полибутилентерефталата. Активность Ti-содержащих катализаторов в сравнении с ацетатом марганца / оксидом сурьмы оценивалась нами по свойствам получаемого ПЭТ – характеристической вязкости, количеству карбоксильных групп и температуре плавления. Избирательность действия катализаторов дополнительно анализировалась по составам метанола и этиленгликоля, отгоняемых в процессе синтеза. Полимер получали на лабораторной установке при одинаковых температурных и временных режимах.

Хроматографическим методом были идентифицированы примеси, находящиеся в «отгонах», и определены их количества. Оказалось, что Ti-содержащие катализаторы, в равной степени как и ацетат марганца / оксид сурьмы, способны активизировать побочные процессы с образованием ацетальдегида, диэтиленгликоля, диоксана и др. соединений.

Исследования кинетики переэтерификации по количеству отгоняемого метанола показывают сопоставимую активность ацетата марганца, ТБТ и ТИТ. Но расход первого был значительно ниже, что подтверждает целесообразность его промышленного использования.

При замене катализатора процесса поликонденсации –  $Sb_2O_3$  на титановые катализаторы выявлено, что оксид титана на твердом носителе недостаточно активен (это может быть связано с его гетерогенностью в реакционной среде), полимер получается с низкой вязкостью и большим числом карбоксильных групп. Тетрабутоксититан и тетрайзопропоксититан вполне применимы вместо  $Sb_2O_3$ , причем, их количество для получения полимера с заданными свойствами в 3 раза меньше, чем оксида сурьмы.

УДК 547.29-314:544.31:543.544.3

#### **КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ ВРЕМЕНАМИ УДЕРЖИВАНИЯ И ЭНТАЛЬПИЯМИ ИСПАРЕНИЯ ЛАКТОНОВ**

**Е.Н. Степурко<sup>а</sup>, Г.Н. Роганов<sup>а</sup>, В.Н. Емельяненко<sup>б</sup>, С.П. Вережкин<sup>б</sup>**

**<sup>а</sup>Могилевский государственный университет продовольствия  
г. Могилев, Республика Беларусь**

**<sup>б</sup>Университет города Росток  
г. Росток, Германия**

Реализован метод оценки неизвестных и верификации полученных экспериментально значений энтальпий испарения лактонов, основанный на корреляции времен удерживания ( $\tau$ ) с известными величинами  $\Delta_{исп}H$ . Определение времен удерживания проводилось в изотермическом режиме (интервал температур 200-250<sup>0</sup>С)

на хроматографе Hewlett Packard Integrator 3390А с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – азот, входное давление 138 кПа, капиллярная колонка HP-VOC/MS 60 м × 3.2 мм × 1.8 μм. Температуры испарителя и детектора составляли 250<sup>0</sup>С. Угол наклона прямой зависимости ln(τ) лактона от обратной температуры условий хроматографирования (1/Т) пропорционален величине энтальпии перехода вещества из раствора в газ Δ<sup>г</sup><sub>раст</sub>Н<sub>м</sub> и описывается уравнением ln(τ) = a + b/Т. В свою очередь, Δ<sup>г</sup><sub>раст</sub>Н<sub>м</sub> пропорциональна энтальпии испарения. Таким образом, описанная выше корреляция позволяет оценить степень согласованности полученных экспериментально величин Δ<sub>исп</sub>Н, а также выполнить прогнозную оценку Δ<sub>исп</sub>Н для соединений не изученных экспериментально.

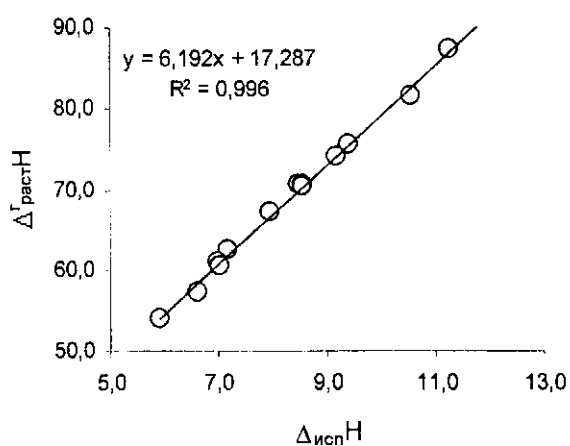


График зависимости энтальпий перехода из раствора в газ от энтальпий испарения лактонов

Времена удерживания были измерены для 13 лактонов различного строения, в качестве растворителя («несорбирующего» компонента) использовался дихлорметан. Полученная зависимость (см. рис.) имела вид: Δ<sub>исп</sub>Н = 6.21 · Δ<sup>г</sup><sub>раст</sub>Н<sub>м</sub> + 17.28. Полученные результаты указывают на взаимную согласованность величин энтальпий испарения лактонов, экспериментально полученных нами, а также дают возможность прогнозирования Δ<sub>исп</sub>Н для еще неизученных соединений со средней погрешностью ±0.43 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Соединение	a	Δ <sup>г</sup> <sub>раст</sub> Н <sub>м</sub>	Δ <sub>исп</sub> Н <sub>эксп</sub>	Δ <sub>исп</sub> Н <sub>расч</sub>	Δ	R <sup>2</sup> зависимости ln(τ) от 1/Т
γ-пентанолактон	-714.69	5.94	53.88±0.19	54.08	0.20	0.9998
γ-гептанолактон	-865.92	7.20	62.30±0.29	61.87	0.43	0.9996
γ-деканоллактон	-1130.2	9.40	75.60±0.29	75.48	0.12	0.9997
γ-гексанолактон	-798.56	6.64	57.15±0.28	58.40	1.25	0.9995
γ-нонанолактон	-1027.9	8.55	70.30±0.28	70.21	0.09	0.9994
δ-гексанолактон	-842.41	7.00	60.95±0.11	60.66	0.29	0.9998
δ-октанолактон	-956.38	7.95	67.04±0.21	66.53	0.51	0.9995
δ-нонанолактон	-1017.9	8.46	70.71±0.37	69.69	1.02	0.9999
δ-деканоллактон	-1105.6	9.19	74.20±0.25	74.21	0.01	0.9995
ε-капролактон	-844.26	7.02	60.50±0.80	60.75	0.25	0.9994
ξ-пентадеканоллактон	-1270.6	10.56	81.60±0.25	82.70	1.10	0.9996
ο-гексадеканоллактон	-1356.2	11.28	87.20±1.50	87.11	0.09	0.9994
π-гептадеканоллактон	-1424.0	11.84	---	90.60	---	0.9994