

УДК 678.01:54:678.746-13

**РЕАКЦИИ ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЯ «СПИТЫХ» СОПОЛИМЕРОВ
СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА**

Г. З. Есипов, А. К. Светлов, З. В. Григорьева

Реакция хлорметилирования «спитых» сополимеров стирола является промежуточной в производстве анионитов различной основности и представляет интерес в связи с возрастающим спросом на эти продукты.

Имеющиеся в литературе сведения о кинетике превращения «спитых» сополимеров стирола не отражают полной картины процесса [1—8]. Так, совершенно отсутствует рассмотрение диффузии, сопутствующей, как известно, всем гетерогенным реакциям. В данной работе предлагается в известной степени восполнить этот пробел. В основу изучаемого процесса легли некоторые положения о кинетике ионного обмена [9].

Теоретическое представление о стадии, определяющей скорость ионного обмена, дано в работах Бойда, Адамсона, Майерса [10], Татенбаума и Грегора [11]. Непосредственно экспериментальные методы, позволяющие определить наличие в системе гелевой или пленочной кинетики, предложены Райхенбергом [12—14] и Крессманом [15].

Можно принять, что при хлорметилировании перенос реагентов и продуктов реакции в грануле осуществляется в изотермических условиях и что пористая среда изотропна для диффундирующего вещества. Изучаемый процесс превращения полимера протекает при неустановившемся потоке. В этом случае измеряется величина превращения, как функция времени [16, 17].

Для расчета величины эффективного коэффициента диффузии можно воспользоваться уравнением процесса диффузии в шарообразной частице, которое является частным решением дифференциального уравнения материального баланса переноса [2, 9, 17, 19]:

$$F = 1 - \frac{\sigma}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(\frac{D_{\text{эфф}} \pi^2 n^2 t}{r^2} \right), \quad (1)$$

где $D_{\text{эфф}}$ — эффективный коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сек}$; F — отношение продифунировавшего количества вещества через n слоев в шарообразной частице за время t к равновесному количеству поглощенного вещества; τ — время, сек., r — радиус зерна, см.

Расчет по уравнению (1) значительно упрощается, если использовать таблицы зависимости β_t от F по Бойду, Адамсону и Майерсу [9]. Определив экспериментально F и пользуясь таблицей, можно вычислить коэффициент диффузии по формуле:

$$D_{\text{эфф}} = \frac{\beta_t \cdot r^2}{\tau \cdot \pi^2}. \quad (2)$$

Этот метод использован нами для расчета эффективных коэффициентов диффузии.

В данной работе изучена кинетика хлорметилирования сополимера стирола и дивинилбензола в различных условиях. На основании экспериментальных данных вычислены эффективные коэффициенты диффузии и установлена их зависимость от различных факторов.

Методика эксперимента и результаты

Кинетика хлорметилирования с «прерыванием». Известно, что диффузия в частице играет преобладающую роль для большинства органических ионов и для неводных растворителей [18]. Поэтому первоначально был определен характер диффузии прерыванием по Крессману [15].

Для реакции использовалиmonoхлорметиловый эфир с содержанием хлора 44,1% и n_D^{20} 1,3954; сополимер стирола и дивинилбензола с 6% дивинилбензола и диаметром частиц 0,6–0,8 м.м., а также реактивный $ZnCl_2$ в качестве катализатора. Мольное соотношение сополимер : катализатор : эфир = 1 : 0,392 : 1,4.

Хлорметилирование проводили в колбе с обратным ходильником при перемешивании. Содержание хлора в сополимере определяли сжиганием [19].

После двух часов хлорметилирования реакцию прерывали отделением сополимера от маточника. Последующее хлорметилирование проводили через 15 мин. после прерывания при 35, 45 и 55° в тех же условиях (рис. 1).

Влияние прерывания на ход реакции очевидно. Течение реакции из диффузионной области искусственно свинуто в кинетическую. На основании полученных данных следует, что гелевая диффузия является лимитирующей в этом процессе.

В условиях, описанных выше, изучено влияние температуры, диаметра частиц, концентрации катализатора и содержания сшивающего агента в сополимере на скорость хлорметилирования (рис. 2–4). По данным экспериментов вычислены эффективные коэффициенты диффузии и установлена их зависимость от перечисленных выше факторов.

Методика вычислений эффективных коэффициентов диффузии $D_{\text{эфф}}$ по результатам хлорметилирования при 35° приведена в табл. 1.

Рис. 1. Изменение степени превращения сополимера (A) во времени с 15-минутным прерыванием через 2 часа

Температура реакции: 35 (1),
45(2) и 55° (3)

Результаты вычисленных по этой методике значений $D_{\text{эфф}}$ для других температур представлены в табл. 2. Аррениусовская зависимость $D_{\text{эфф}}$ от температуры дана на рис. 5.

Для определения зависимости $D_{\text{эфф}}$ от концентрации катализатора использовали сополимер стирола и 6% дивинилбензола с диаметром частиц 0,6–0,8 м.м. Реакцию проводили при 55° и различном мольном соотношении сополимера, катализатора и эфира.

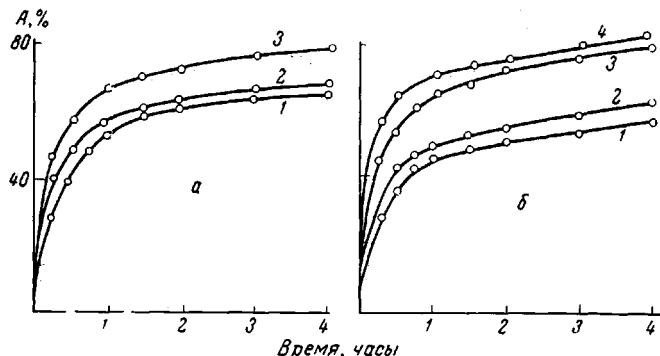


Рис. 2. Изменение степени превращения сополимера (A) в зависимости от температуры реакции при мольном соотношении сополимер : катализатор : эфир = 1,5 : 0,392 : 1,4 и диаметре частиц сополимера (м.м.): 0,25–0,35 (а); 0,6–0,8 (16–36) и 0,05–0,15 (46)

Температура реакции: 35 (1), 45 (2) и 55° (3, 4)

Для установления зависимости $D_{\text{эфф}}$ от диаметра частиц применяли тот же сополимер различного гранулометрического состава. Реакцию проводили при 55° и мольном соотношении сополимера, катализатора и эфира 1 : 0,392 : 1,4. Зависимость $D_{\text{эфф}}$ от количества сшивающего агента в сополимере определяли при этом же соотношении исходных веществ и при 55°.

Результаты представлены в табл. 3.

Результаты и их обсуждение

Кинетика хлорметилирования сшитых сополимеров стирола (рис. 2—4) дает основание выделить на всех кривых участки, характеризующиеся большой разницей в скорости процесса. Так, в начальный момент времени реакция протекает на поверхности гранул. Скорость реакции в этот период наибольшая, так как она меньше всего искажена диффузионными явлениями. Этот момент характеризуют участки кривых, прибли-

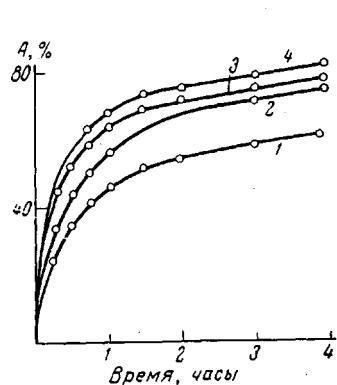


Рис. 3. Изменение степени превращения сополимера (A) в зависимости от количества катализатора

Диаметр частиц $0,6 - 0,8$ м.м., температура реакции 55° , мольное соотношение сополимер : катализатор : эфир = 1: 0,156:1,4 (1); 1:0,313:1,4(2); 1: 0,392:1,4 (3) и 1: 0,468 : 1,4 (4)

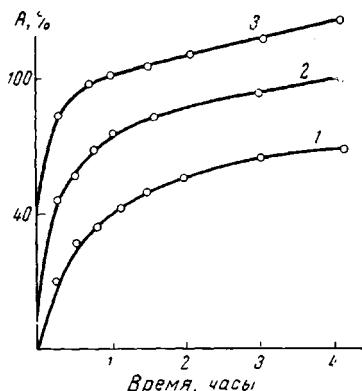


Рис. 4. Изменение степени превращения сополимера (A) в зависимости от количества сшивающего агента

Температура реакции 55° , мольное соотношение сополимер : катализатор : эфир = 1: 0,392:1,4, диаметр частиц $0,6 - 0,8$ м.м.; количество сшивающего агента в сополимере (%): 1 — 2; 2 — 6; 3 — 20

жающиеся к оси ординат. Затем скорость реакции резко уменьшается и после непродолжительного времени становится постоянной. На этих участках кинетика реакции определяется скоростью диффузионных процессов.

Время полного превращения сополимера в целом находится в зависимости от скорости диффузии исходных продуктов в гранулу и продуктов реакции из нее.

Аррениусовская зависимость эффективного коэффициента диффузии от обратной величины температуры (рис. 5) и вычисленная для этого случая кажущаяся энергия активации (2500 кал/моль) подтверждают ранее сделанные предположения о процессах диффузии, лимитирующих время превращения продукта в целом.

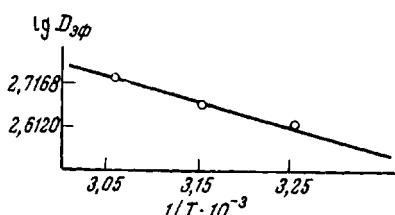


Рис. 5. Зависимость логарифма эффективного коэффициента диффузии от обратной температуры

доступностью их структур для растворителя. Внешние слои больших гранул подвержены большему напряжению, чем внешние слои меньших гранул. Это делает внешний слой у больших гранул более рыхлым и способствующим большей скорости диффузии жидким реагентов.

Представляет особый интерес зависимость эффективного коэффициента диффузии от величины диаметра гранул при одинаковом содержании сшивающего агента. Такую зависимость можно объяснить, по-видимому, различной плотностью и, соответственно, набухаемостью гранул разного диаметра, т. е.

Выводы

1. Изучена кинетика реакции хлорметилирования «сшитых» сополимеров стиролаmonoхлордиметиловым эфиром в присутствии хлористого цинка как катализатора.

2. Прерыванием реакции по Крессману доказано, что диффузионные явления, лимитирующие течение реакции в целом, носят внутригранульный (гелевый) характер. Интерпретация результатов дана на основании теории диффузии в шарообразной частице.

3. Установлена зависимость эффективного коэффициента диффузии от температуры, концентрации катализатора, диаметра гранул сополимера и степени «сшитости».

Кузбасский
политехнический институт

Поступила в редакцию
12 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. K. W. Pepper, M. M. Paisley, M. A. Young, J. Chem. Soc., 1953, 3097.
2. Сюй Цзин-юэнь, Ниа Хие, Chi jie, 13, 551, 1958.
3. Е. Б. Тростянская, С. Б. Макарова, А. С. Тевлина, Химич. пром-сть, 1959, № 7, 577.
4. Юрачка, Chem. prumysl, 9, 269, 1959.
5. А. Б. Даванков, О. А. Витол, Б. А. Файнгор, Высокомолек. соед., 3, 1566, 1961.
6. Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, С. Б. Макарова, Г. З. Недедова, Сб. Исследования в области промышленного применения сорбентов, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 13.
7. А. Б. Даванков, И. Санто, П. П. Лило, Высокомолек. соед., 5, 238, 1963.
8. В. Коршак, А. Б. Даванков, М. Ш. Фюшти, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 28.
9. Ф. Гельферих, Иониты, Изд-во иностр. лит., 1962.
10. Boyd, Adamsom, Myers, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2836, 1947.
11. M. Tatenbaum, H. P. Gregor, J. Phys. Chem., 58, 1156, 1954.
12. D. E. Conway, J. H. Green, D. Reichenberg, Trans. Faraday Soc., 50, 511, 1954.
13. D. K. Hale, D. Reichenberg, Disc. Faraday Soc., 7, 79, 1949.
14. D. Reichenberg, J. Amer. Chem. Soc., 75, 589, 1953.
15. T. R. Kressman, I. A. Kitchev, Disc. Faraday Soc. 7, 9, 1949.
16. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948.
17. Д. П. Тимофеев, Кинетика адсорбции, Изд-во АН СССР, 1962.
18. Дж. Бокрис, Новые проблемы современной электрохимии, Изд-во иностр. лит., 1962.
19. Дж. Торп, М. Уайтли, Практическое руководство по органическому анализу, ОНТИ, 1937, стр. 59.

REACTIONS OF CHLOROMETHYLATION OF «CROSSLINKED» COPOLYMERS OF STYRENE AND DIVINYLBENZENE

G. Z. Esipov, A. K. Svetlov, Z. V. Grigor'eva

Summary

Rate of chloromethylation of «crosslinked» copolymers of styrene is studied in dependence on temperature, diameter of particles, content of crosslinking agent, catalyst concentration. Interpretation of results has been done in terms of Barrer's equation which is particular solution of equation of material balance of diffusion for nonstationary flow in spherical particle. By means of Kressman's theory it has been proved that gel-diffusion in particle is the limiting stage in this case.