

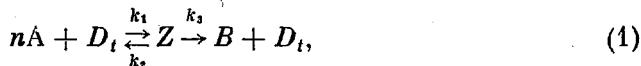
УДК 678.01:54:678.746

**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЯ «СПИТЫХ»
СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА**

*A. K. Светлов, Г. З. Есипов, Т. Н. Деменкова,
З. В. Григорьева, К. Л. Поплавский, Л. И. Хомутов*

Реакция хлорметилирования «спитых» сополимеров стирола, являющаяся промежуточной в производстве анионитов различной основности, представляет значительный интерес в связи с возрастающей потребностью в ионообменных смолах. Однако кинетика реакции хлорметилирования спитых сополимеров стирола, в частности,monoхлордиметиловым эфиром (МХДМЭ) исследована недостаточно. Имеющиеся в литературе данные по этому вопросу касаются обычно лишь отдельных факторов, определяющих степень превращения гранул сополимеров [1—2] и не могут дать общего представления о кинетике хлорметилирования в целом. До настоящего времени остается неизвестным механизм реакции хлорметилирования МХДМЭ, хотя и был предложен ряд описывающих его схем [3]. На наш взгляд, механизм реакции заключается в образовании активного промежуточного комплекса эфир — катализатор в гомогенных условиях и его адсорбции в активной точке стирольного кольца с последующим актом химического превращения.

Полагая, в соответствии с теорией гомогенных катализических реакций [4], что скорость образования активного комплекса эфир — катализатор значительно больше скорости его разложения, а общая скорость процесса пропорциональна концентрации промежуточного активного комплекса, реакцию хлорметилирования сополимеров стирола МХДМЭ можно представить следующей схемой:



где A — monoхлордиметиловый эфир, D_t — катализатор, Z — активный комплекс; B — продукт реакции; $K = k_1 / k_2$ — константа равновесия образования активного комплекса; k_3 — константа скорости разложения активного комплекса или константа скорости реакции хлорметилирования. Скорость реакции на основе метода квазистационарных концентраций [4] описывается уравнением:

$$-\frac{d[A]^n}{d\tau} = k_3 \cdot c_0, \quad (2)$$

где τ — время реакции в секундах; c_0 — начальная концентрация катализатора, %.

Поскольку реакция протекает в большом избытке эфира и равновесие сдвинуто в сторону образования активного комплекса, т. е. $k_3 \cdot [A]^n \gg 1$ (в данной реакции $n = 1$), реакция имеет нулевой* порядок по эфиру,

* Проведенные нами исследования по влиянию соотношения сополимер : МХДМЭ в пределах от 1:1 до 1:10 и выше на скорость реакции хлорметилирования показали, что увеличение соотношения в указанных пределах не сопровождается повыше-

а скорость реакции прямо пропорциональна начальной концентрации катализатора

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_3 \cdot c_0, \quad (3)$$

или с учетом коэффициента адсорбции активного комплекса $k_{\text{ад}}$, где $k_3 \cdot k_{\text{ад}} = k_{3\text{эф}}$. Ввиду того, что непосредственное измерение уменьшения концентрации эфира в системе трудно осуществимо экспериментально, расчет эффективной константы скорости реакции хлорметилирования по экспериментальным данным удобнее проводить по количеству хлора, вводимого в сополимер в единицу времени, адекватному уменьшению концентрации эфира в системе в результате реакции (эта замена возможна, так как реакция хлорметилирования спичного сополимера стирола и дивинилбензола (ДВБ)monoхлордиметиловым эфиром не осложняется побочными реакциями [2]). Поэтому

$$\frac{dx}{d\tau} = k_{3\text{эф}} \cdot c_0, \quad (4)$$

где x — количество введенного в сополимер хлора, %.

Полагая $dx/d\tau \approx \Delta x/\Delta\tau$ при малых значениях Δx и $\Delta\tau$,

$$k_{3\text{эф}} = \frac{\Delta x}{\Delta\tau \cdot c_0} \quad (5)$$

В связи с тем, что реакция хлорметилирования спичных сополимеров стирола гетерогенна, формула (5) применима для расчета константы скорости реакции только в начальный период процесса, когда еще не проявляется лимитирующее влияние диффузии активного комплекса в глубь гранулы на скорость реакции. Реакция в этот период может рассматриваться как гомогенная.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Хлорметилированию подвергали сополимер стирола и дивинилбензола (6%) с диаметром гранул $0,05 \div 0,15 \text{ м.м.}$ В качестве хлорметилирующего агента применяли бидистиллированный monoхлордиметиловый эфир с т. кип. $59,5 \div 60^\circ$ и $n_D^{20} 1,3954$. Содержание хлора в эфире достигало теоретической величины — 44,1%. В качестве катализатора применяли SnCl_4 , AlCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_2 , FeCl_3 (реактивные, ч.д.а.). Реакцию проводили при 35 , 45 и 55° и концентрации катализатора в жидкой фазе 20%.

Для изучения закономерностей течения этой реакции в гомогенных условиях проведено хлорметилирование полистирола. Исходный полистирол и его хлорметилированный продукт хорошо растворимы в эфире. С целью же предотвращения процесса гелеобразования при хлорметилировании полистирола (химическое спшивание его хлорметилированных макромолекул по хлорметильным группам), реакцию проводили в большом избытке эфира при 10%-ной концентрации катализаторов (SnCl_2 и FeCl_3). Температура реакции 55° .

Скорость реакции хлорметилирования гранул «спичного» сополимера стирола на их внешней поверхности определяется только параметрами химической кинетики реакции, так как концентрация реагирующих веществ во всем объеме жидкости при интенсивном ее перемешивании выравнивается практически мгновенно. Относительно высокое содержание хлора в сополимере (до 5—9%, в то время как теоретическое содержание хлора из расчета monoхлорметильных производных составляет 22,8%), введенного в кинетической области реакции (рис. 1, период t_1), не позволяет считать, что такое количество хлорметильных групп находится только на поверхности гранул. Видимо, в кинетической области реакции хлорметилируются и некоторые периферийные слои гранулы, доступность которых в набухшей грануле много больше ее глубинных слоев [5]. В этих периферийных слоях скорость реакции. Это обстоятельство позволяет применить термин «пувевой» порядок, а не «псевдопувевой».

ях гранулы, вследствие большой скорости набухания сополимера (рис. 2), имеется достаточное количество эфира, который разрыхляет плотную упаковку каркаса и создает условия, близкие к гомогенным. Вычисление константы скорости реакции хлорметилирования сополимера в кинетической области реакции (таблица) и константы скорости гомогенной реакции хлорметилирования полистирола (рис. 3) почти одинаковы по величине, что

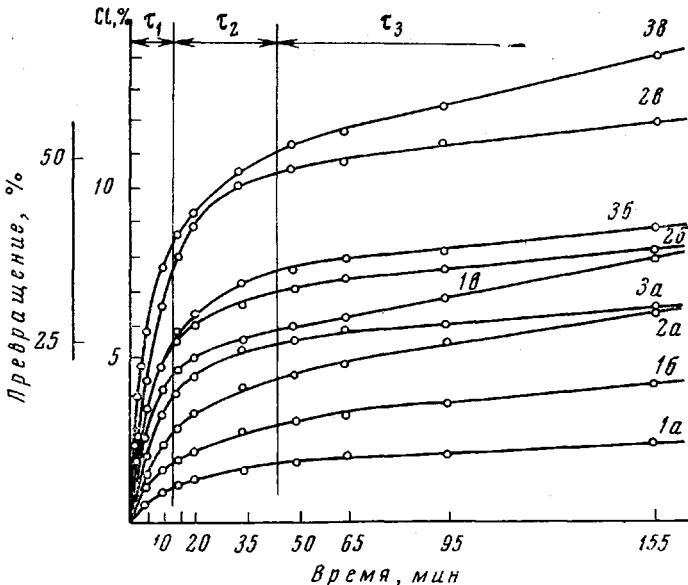


Рис. 1. Степень превращения сополимера стирола и ДВБ.
 FeCl_3 (1); ZnCl_2 (2); SnCl_4 (3); при 35° (a), 45° (б), 55° (в)

свидетельствует об идентичности условий протекания реакции в этих схемах.

Из таблицы видно, что температура реакции оказывает значительное влияние на скорость процесса — повышение температуры на 10° вызывает увеличение скорости реакции почти в два раза. Величины эффективных энергий активации порядка 11—14 ккал/моль (вычисленные из температурных зависимостей эффективных констант скоростей реакции) подтверждают сделанное нами предположение, что в начальный период времени реакция хлорметилирования гранул сополимера на внешней их поверхности и некоторых периферийных слоях протекает в кинетической области.

Исследования показали, что природа катализатора также оказывает существенное влияние на скорость реакции и степень превращения сополимера (таблица, рис. 1). Так, с наибольшей скоростью реакция протекает в присутствии SnCl_4 , тогда как в случае FeCl_3 скорость процесса наименьшая при неизмененных прочих условиях. Относительное сравнение степени

Значения эффективной константы скорости хлорметилирования сополимера стирола и ДВБ

Катализатор	$k_{3\text{эф}} \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$			Эффективная энергия активации, $E_{\text{эф}}, \text{ккал/моль}$	Предэкспоненциальный множитель, $A_{\text{эф}} \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$
	35°	45°	55°		
SnCl_4	0,66	1,30	2,66	13,8	0,40
ZnCl_2	0,60	1,17	2,30	13,4	0,20
AlCl_3	0,48	1,00	1,88	13,3	0,14
SnCl_2	0,41	0,83	1,53	12,9	0,70
FeCl_3	0,32	0,63	1,35	11,0	0,20

превращения сополимера за определенный период времени реакции, эффективных констант скоростей и энергий активации реакции (рис. 1, таблица) позволило нам расположить исследованные катализаторы по степени их активности в данной реакции в следующий ряд:



Величина стерического фактора, входящего в предэкспоненциальный множитель, для изученных катализаторов весьма мала и уменьшается согласно ряду активности от 10^{-9} до 10^{-11} . Структура катализатора, видимо, и определяет его активность в данной реакции.

Как видно из рис. 1 (период τ_1), кинетическая область реакции хлорметилирования спицовых сополимеров стирола весьма непродолжительна по

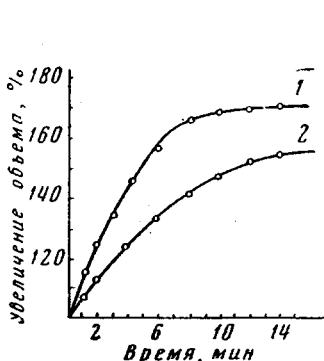


Рис. 2. Кинетика набухания гранул сополимера стирола и ДВБ (6%) в МХДМЭ. Диаметр гранул: 1 — 0,05—0,15 мм, 2 — 0,60—0,80 мм

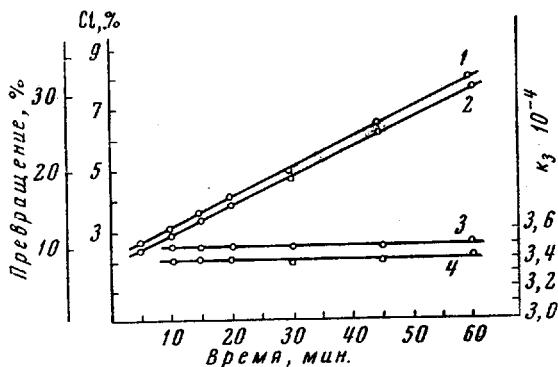


Рис. 3. Степень превращения (1, 2) и константы скорости хлорметилирования (3, 4) полистирола при 55°; 1, 3 — SnCl_4 ; 2, 4 — FeCl_3

времени (около 10—15 мин.) и доля превращения сополимера в этой области от теоретически возможного невелика. По мере смещения фронта превращения гранулы сополимера от периферии к центру на скорость реакции все возрастающее влияние оказывают внутренние диффузионные процессы [6], связанные с транспортом активного комплекса в глубь гранулы (рис. 1, период τ_2), которые переходят затем в лимитирующие (рис. 1, период τ_3) и определяют скорость всей реакции в целом.

Авторы выражают глубокую благодарность Н. С. Ениколопяну за ценные замечания и советы, высказанные при обсуждении работы.

Выводы

1. Установлено, что в начальный период времени реакция хлорметилирования сополимера стирола и дивинилбензола протекает в кинетической области. Показана зависимость скорости хлорметилирования от температуры и природы катализатора.

2. Предложен ряд активности катализаторов реакции хлорметилирования сополимераmonoхлордиметиловым эфиром.

Кузбасский политехнический институт
Саратовский государственный
университет

Поступила в редакцию
23 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. K. W. Pepper, M. M. Paisley, M. A. Young, J. Chem. Soc., 1953, 3097; Е. Б. Тростянская, С. Б. Макарова, А. С. Тевлина, Химич. пром-сть, 1959, № 7, 577; А. Б. Даванков, О. А. Витол, Б. А. Файгор, Высокомолек. соед., 3, 1566, 1961; Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, С. Б. Макарова, П. З. Нефедова, Сб. Исследования в области промышленного применения сорбентов, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 43; В. В. Коршак, А. В. Даванков,

- М. Ф. Фюсти, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, Изд-во «Наука», 1964, стр. 28.
2. А. Б. Даванков, И. Санто, П. П. Лило, Высокомолек. соед., 5, 238, 1963.
3. И. Н. Назаров, А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 100; И. Н. Назаров, А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 972; А. Н. Лебедев, Ж. общ. химии, 22, 1505, 1948.
4. П. М. Паниченков, В. П. Лебедев, Химическая кинетика и катализ, Изд-во МГУ, 1961, стр. 315.
5. Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунос, Сб. Исследования в области ионообменной распределительной и осадочной хроматографии, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 3; Г. Я. Герасимов, Л. Ф. Яхонтова, Б. П. Брунос, Сб. Исследования в области промышленного применения сорбентов, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 71.
6. А. К. Светлов, Сб. Процессы гелеобразования, Изд-во СГУ, 1968, стр. 99; А. К. Светлов, Г. З. Есипов, З. В. Григорьева, Высокомолек. соед., А10, 1159, 1968.

KINETICS OF CHLOROMETHYLATION OF «CROSSLINKED»
STYRENE COPOLYMERS

A. K. Svetlov, G. Z. Esipov, Z. V. Grigor'eva,
K. L. Poplavskii, B. I. Khomutov

Summary

Chloromethylation proceeds through formation of active complex monochlordinethyl ether-catalyst in homogeneous conditions. On the surface of the granula and in some surface layers the reaction proceeds in kinetic region. As far as the reaction front is moved into central regions of the granula role of diffusion phenomena is increased. Effects of the temperature and of the catalyst nature on the reaction rate in kinetic region have been studied.