

Таблица 2

Изменение кислотного числа фталированного продукта и смеси при экстракции водой

Условия модифицирования ОЭПА	Время экстракции водой, часы	к. ч., мг KOH/g полимера	Условия модифицирования ОЭПА	Время экстракции водой, часы	к. ч., мг KOH/g полимера
Смесь 67% ОЭПА + + 33% ФА	0	197	ОЭПА, фталированный в пиридине	0	35,0
	13	<20		48	31,1
	48	<20		162	31,4
	162	<20			

и повышении их растворимости в присутствии воды (рис. 2). Наибольшую растворимость имеет продукт, фталированный в пиридине, хотя его кислотное число ниже, чем смеси ОЭПА с ФА.

Следовательно, прививка полиэтиленоксидных цепей к ПА может быть использована для карбоксилирования, что существенно отражается на свойствах ПА: повышается гидрофильность, появляются четкие высокоэластические и полиэлектролитные свойства. Все эти эффекты стабильны.

Московский институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
27 XII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, П. Н. Грибкова, Высокомолек. соед., 1, 378, 1959.
2. Н. А. Платэ. Диссертация, 1960.
3. Е. В. Зайцева, Изв. вузов, технол. легкой пром-сти, 1965, № 6, 39.
4. Б. В. Петухов, А. Б. Пакшвер, Коллоидн. ж., 18, 341, 1956.
5. Яп. пат. 25514, 1971, РЖХим., 1972, 4C735П.
6. Н. К. Барамбайм, Р. Г. Фомина. Научн. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1965, вып. 31, стр. 106.
7. Н. Л. Махмудбекова, Н. К. Барамбайм, Н. С. Хромова, Т. С. Заикина, Изв. вузов, технол. легкой пром-сти, 1971, № 4, 56.
8. Н. К. Барамбайм, Ю. Ф. Курдубов, Гаводск. лаб., 36, 281, 1970.

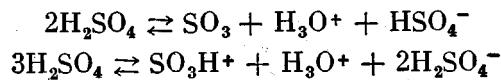
УДК 541 (64 + 127):547.538.141

#### ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ СУЛЬФИРОВАНИЯ СШИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

А. К. Светлов, В. Д. Лазарченко, М. Ф. Тавобилов,  
Г. Н. Яричина

Скорость процесса сульфирования сополимеров стирола и дивинилбензола (ДВБ) лимитируется внутригранулярными диффузионными явлениями [1], поэтому увеличение скорости реакции возможно путем повышения доступности массы гранул сополимера за счет увеличения пористости, как это наблюдается при хлорметилировании [2]. Изменение пористости сополимеров может быть достигнуто применением различного типа и количества порообразователя и величины спшивки сополимеров [3]. Известно, что сульфирующими агентами в серной кислоте являются мономер  $\text{SO}_3$  [4] и бисульфониевый ион  $\text{SO}_3\text{H}^+$ , образующиеся при диссоциации кислоты по

уравнениям [5]



При низкой концентрации кислоты содержание мономера незначительно [6] и основной сульфирующий агент — бисульфониевый ион, хотя его реакционная способность ниже [7]. С повышением концентрации серной кислоты выше 96 % содержание мономера резко возрастает, поскольку в кислоте содержится свободный  $\text{SO}_3$  [8]. Эти изменения должны определенным образом отразиться на кинетике сульфирования сополимеров и

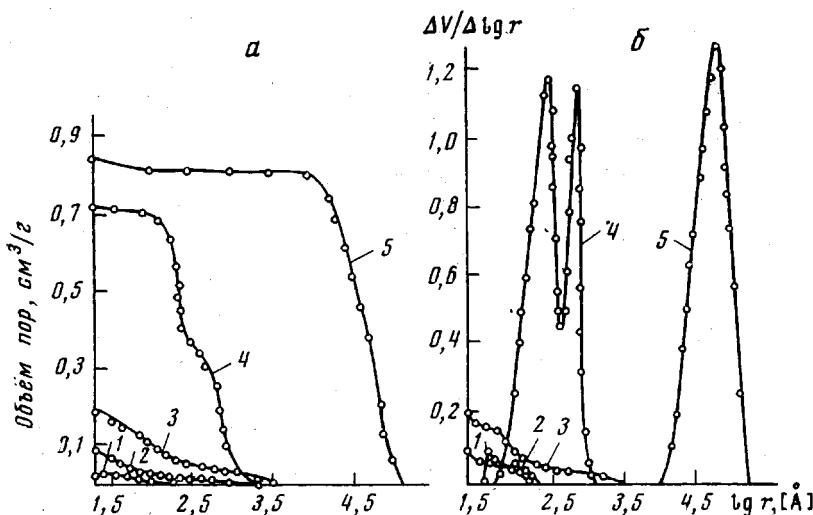


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные (б) структурные кривые гелевого сополимера стирола и ДВБ (1) и пористых с *n*-гептаном (2), изооктаном (3), изооктиловым (4) и *n*-бутиловым (5) спиртами

могут быть обнаружены в том случае, если реакция контролируется только параметрами химической кинетики, а диффузионные явления не вносят существенных искажений. Такой равнодоступной структурой обладают однородномакропористые сополимеры стирола и ДВБ, полученные в присутствии *n*-бутилового спирта в качестве порообразователя [1].

Сульфированию подвергали гелевые и пористые сополимеры стирола и ДВБ (6%), полученные с порообразователем *n*-гептаном, изооктаном, *n*-бутиловым и изооктиловым спиртами по методике [9] с размером гранул 0,35—0,50 мм. Структура сополимеров охарактеризована методом ртутной порометрии [3]. Сульфирование проводили в аппарате специальной конструкции в восемьмимольном избытке  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 100, 110, 120° и интенсивном перемешивании. Конструкция аппарата позволила исключить фактор неравномерного смачивания гранул высокопористых сополимеров серной кислотой в начальный период. Концентрацию кислоты изменяли в пределах 92—108%.

Наибольшим суммарным объемом и размером пор при однородной структуре обладают сополимеры, полученные с *n*-бутиловым спиртом (рис. 1); размер пор сополимеров, полученных с изооктиловым спиртом, значительно меньше (100—300 Å и 0,04—0,3 мкм), сополимеры, полученные в присутствии предельных углеводородов, имеют малый объем и размер пор. Гелевый сополимер практически не содержит пор.

Как показали электронно-микроскопические исследования, сополимеры, полученные в присутствии спиртов, имеют глобуллярную структуру. Диаметр глобул в случае сополимера с *n*-бутиловым спиртом равен 800—1000 Å, с изооктиловым спиртом — 600—700 Å. Большой размер пор сополимеров, полученных со спиртами, обуславливает большой суммар-

ный объем пор и малую поверхность, что видно из приведенных ниже данных.

Порообразователь	<i>n</i> -гептан	изооктан	изооктиловый спирт	<i>n</i> -бутиловый спирт	гелевый сополимер
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,10	0,20	0,72	0,85	0,03
Размер пор, мкм	1,4—2,3	1,4—3,4	1,9—3,3	4,2—5,5	1,5—2,2
Удельная поверхность по азоту, м <sup>2</sup> /г	54,94	56,82	12,45	6,58	0,38
Предельное набухание, м.л./г	4,1	4,5	2,5	0,01	2,9

Обработка экспериментальных данных по сульфированию сополимеров различной структуры на ЭВМ показала, что в пределах 4 час. наиболее полно процесс описывается экспоненциальной зависимостью

$$S_t = S_{\infty} (1 - e^{-k_{\text{аф}} t^3}),$$

где  $S_t$  — содержание серы в сополимере в момент времени  $t$ , %;  $S_{\infty}$  — теоретическое содержание серы в сополимере, %;  $k_{\text{аф}} = kb_{\text{ад}}$  — эффективная константа скорости, сек<sup>-1</sup>;  $t$  — время, сек.;  $b_{\text{ад}}$  — коэффициент адсорбции сульфирующего агента.

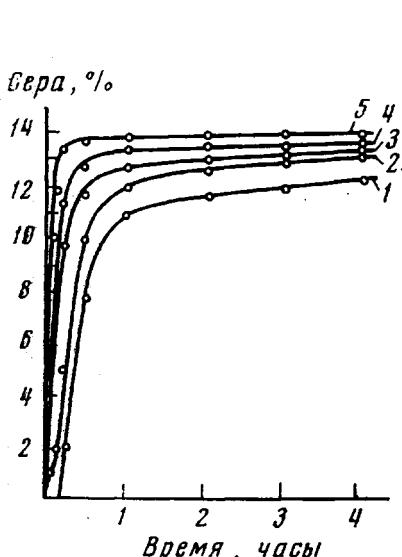


Рис. 2

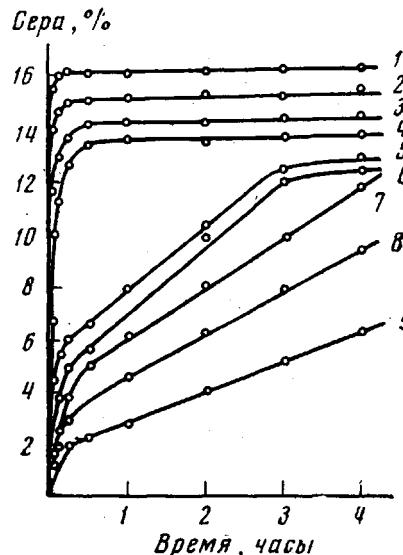


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика сульфирования гелевого сополимера (1) и пористых сополимеров с *n*-гептаном (2), изооктаном (3), изооктиловым (4) и *n*-бутиловым (5) спиртами при 110°

Рис. 3. Кинетика сульфирования макропористого сополимера, полученного с *n*-бутиловым спиртом, серной кислотой

Концентрация, %: 1 — 108, 2 — 104, 3 — 100, 4 — 98, 5 — 96, 6, 8, 9 — 92, 7 — 94. Температура: 1—4, 8 — 110, 5—7 — 120, 9 — 100°

На кинетических кривых сульфирования гелевых и пористых сополимеров с размером пор 30—1000 Å для всех исследованных температур наблюдаются три области: кинетическая, переходная и диффузионная (рис. 2). Доля превращения сополимера в каждой из областей и время превращения изменяются с повышением пористости образца (рис. 2) и температуры реакции.

Сульфирование не набухшего предварительно гелевого сополимера практически не идет в течение первого часа, поскольку масса гранулы почти не доступна для реагента. Процесс протекает только при условии

Таблица 1

## Кинетические параметры реакции сульфирования сополимеров стирола и ДВБ различной структуры

Сополимер	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^{-3}$ (сек $^{-1}$ ) при температуре, °C			Средняя энергия активации $E_{\text{ср}}$ , ккал/моль	Предэкспоненциальный множитель
	100	110	120		
Гелевый сополимер	1,2	3,6	10,0	30,1	$7,6 \cdot 10^{14}$
Сополимеры с <i>n</i> -гептапом	1,6	4,3	12,0	28,5	$9,2 \cdot 10^{13}$
с изооктаном	5,0	9,0	14,0	14,4	$3,0 \cdot 10^6$
с изооктиловым спиртом	17,0	22,0	29,0	7,5	$3,0 \cdot 10^2$
с <i>n</i> -бутиловым спиртом	20,0	24,5	30,2	5,5	$0,9 \cdot 10^2$

Таблица 2

## Некоторые параметры реакции сульфирования сополимера (1,0 вес. ч. бутанола) серной кислотой различной концентрации

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ], %	I кинетическая область			II кинетическая область			$E_{\text{ср}}$ , ккал/моль	
	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^{-3}$ (сек $^{-1}$ ) при температуре, °C			$E_{\text{ср}}$ , ккал/моль	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^{-4}$ (сек $^{-1}$ ) при температуре, °C			
	100	110	120		100	110	120	
92	2,0	2,8	3,4	6,8	1,8	2,7	3,9	10,9
94	2,3	3,0	3,8	6,5	2,0	2,9	4,1	9,5
96	3,7	4,7	5,6	5,8	2,5	3,3	4,4	8,5
98	20,0	24,5	30,2	5,5	Отсутствует			—
104	49,1	60,0	70,1	5,0	»			—

полного разрушения гранул, что наблюдается и для сополимеров с *n*-гептапом и изооктаном. С повышением пористости уменьшается доля разрушенных гранул и увеличивается степень превращения, эффективная константа скорости увеличивается и уменьшается энергия активации (табл. 1). Доступность структуры сополимера определяется размером пор и их суммарным объемом, по мере увеличения которых ослабевает лимитирующее действие диффузионных процессов реакции.

Для сополимеров, синтезированных в присутствии спиртов, реакция полностью протекает в кинетической области (рис. 2): диффузионные процессы не являются лимитирующими, размер гранул не оказывает влияния на скорость процесса, что не наблюдалось для гелевых сополимеров и сополимеров, полученных с предельными углеводородами. Для всех сополимеров выполняется аррениусовская зависимость.

Установлено, что при сульфировании сополимеров, полученных *n*-бутанолом, 92–96 %-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на кинетической кривой имеются две области (рис. 3). В начальный период времени (до 10–15 мин.) реакция протекает довольно интенсивно, константа скорости находится в пределах  $(2,0-5,6) \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$  (табл. 2) в зависимости от температуры. С повышением температуры и концентрации серной кислоты константа скорости увеличивается незначительно и наблюдается снижение энергии активации с 6,8 до 5,0 ккал/моль. Следует отметить, что при сульфировании 96 %-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кинетическая кривая достигает предела насыщения, что не имело места при менее концентрированных кислотах. В дальнейшем скорость реакции резко понижается, а энергия активации возрастает (табл. 2), и на кинетической кривой четко вырисовывается вторая область химической кинетики с константой скорости на порядок ниже, чем в предыдущей. Изменение скорости реакции обусловлено сменой сульфирующего

агента: в первой кинетической области основной сульфирующий агент —  $\text{SO}_3$ , и реакция протекает более интенсивно; во второй области сульфирование осуществляется бисульфониевым ионом, и скорость реакции значительно ниже. С повышением температуры в обоих областях возрастает константа скорости и понижается энергия активации.

По мере повышения концентрации кислоты доля сульфирования мономером увеличивается. Начиная с 98%-ной концентрации, вторая кинетическая область отсутствует и сульфирование осуществляется практически только  $\text{SO}_3$ , при этом все кинетические кривые достигают предела

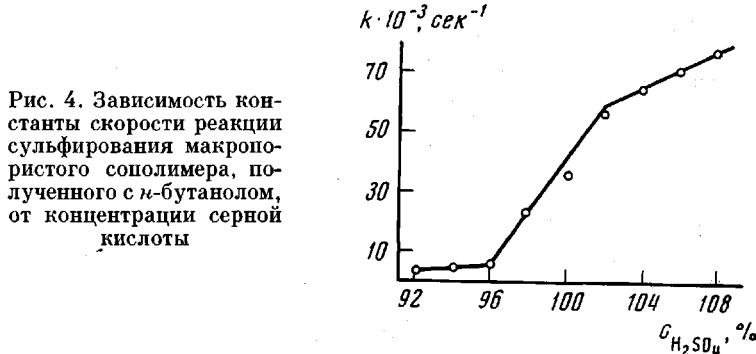


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции сульфирования макропористого сополимера, полученного с  $\alpha$ -бутианолом, от концентрации серной кислоты

насыщения за 5—30 мин. В случае 108%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  содержание серы в сополимере достигает теоретического — 16,4%. Образование сульфонов не наблюдалось, хотя и возможно [10]. При изменении концентрации серной кислоты от 96 до 120% происходит скачкообразное увеличение константы скорости (рис. 4), что, вероятно, обусловлено резким изменением концентрации свободного  $\text{SO}_3$  [5].

Таким образом, проведенные исследования показали решающее влияние структуры сополимера на кинетику реакции сульфирования. С увеличением размера и объема пор при однородной структуре реакция смешается в кинетическую область, и в случае максимально доступной структуры, несмотря на гетерогенность системы, реакция протекает по типу гомогенной. Диффузионные процессы при этом не являются лимитирующими. При низкой концентрации кислоты сульфирующими агентами являются и мономер  $\text{SO}_3$ , и бисульфониевый ион, в концентрированной кислоте сульфирующим агентом является мономер  $\text{SO}_3$ . Такая дифференциация в оценке кинетики сульфирования возможна только в случае высокопористых образцов.

Кемеровский научно-исследовательский  
институт химической промышленности

Поступила в редакцию  
11 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. F. Harington, Industr. and Engng Chem., 42, 137, 1959.
2. А. К. Светлов, Т. Н. Деменкова, Л. И. Хомутов, Высокомолек. соед., A 12, 606, 1969.
3. А. К. Светлов, С. М. Раховская, Л. И. Хомутов, В. С. Боримская, Т. Н. Деменкова, Коллоидн. ж., 33, 264, 1971.
4. Я. И. Лейтман, В. И. Диаров, Ж. прикл. химии, 34, 376, 1961.
5. A. W. Kandorp, A. Cefontain, F. L. J. Sixman, Recueil. trav. chim., 82, 113, 1963.
6. К. К. Ингольд, Механизмы реакций и строение органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1959.
7. J. Botscher, J. Chem. Soc., 1968, 136.
8. А. Г. Амелин, Производство серной кислоты, Госхимиздат, 1967.
9. А. К. Светлов, Т. Н. Деменкова, В. В. Крючков, Ю. С. Цветков, Сб. Химия и химическая технология, Кемерово, 1971, № 26, стр. 214.
10. О. Н. Карпов, П. Е. Тулаупов, В. И. Волков, Ж. физ. химии, 45, 1959, 1971.