

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Рябов, Л. Н. Емельянов, В. З. Погорелко, Ю. Л. Семчиков, Э. И. Семененко,
Труды по химии и химической технологии, Горький, вып. 1, 1967, стр. 139.
 2. R. L. Kruse, J. Polymer Sci., B5, 437, 1967.
-

УДК 541.64:532(77+72)

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ И ДИФФУЗИИ ВЕЩЕСТВ С ВЫСОКОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ЭЛАСТОМЕРАХ

Туморский И. А., Юровская И. С., Гришин Б. С.

Как известно, диффузионные параметры, скорость растворения и растворимость твердых ингредиентов в каучуках влияют на формирование структуры вулканизата [1]. Некоторые твердые вещества обладают необычно высокой растворимостью в полимерах [2, 3]. Изучение кинетики растворения этих ингредиентов требует совершенствования методов определения параметров диффузии и растворения в полимерах твердых низкомолекулярных веществ, разработанных нами ранее [4].

Целью данной работы является изучение кинетических закономерностей растворения хорошо растворимого в эластомерах вещества — гексахлор-*n*-ксилола (ГХК) — и совершенствование методов определения диффузионных параметров веществ с высокой растворимостью в полимерах.

Изучали растворимость ГХК в полизопрене марки IR-305 (ПИ), полибутиадиене марки СКДЛ (ПБ), бутилкаучуке марки Polysarbutyl 600 (БК). ГХК очищали перекристаллизацией из этанола, каучуки — экстракцией горячим ацетоном.

Кинетику растворения ГХК исследовали методом, разработанным для определения значений коэффициентов диффузии и равновесной растворимости C_0 твердых низкомолекулярных веществ в эластомерах [4]. Метод основан на определении размера сферической гранулы низкомолекулярного вещества, запрессованной в каучук и уменьшающейся по мере растворения. В каждом опыте одновременно снимали кинетику растворения четырех — восьми гранул ГХК различного размера и определяли время, за которое сферическая частица приведенного размера ($R_0=0,025 \text{ см}$) растворится на 10% ($t_{0,9}$). Значение $t_{0,9}^{-1}$ принимали за константу скорости растворения ГХК в данном полимере при данной температуре. Ошибка определения $t_{0,9}$ составляет $\pm 5\%$. В табл. 1 приведены значения скорости растворения ГХК в различных эластомерах и для сравнения — данные по скорости растворения исследованного ранее твердого низкомолекулярного вещества — серы в ПБ, ПИ, БК.

Следует признать, что скорость растворения ГХК в исследованных каучуках превышает все известные нам значения скорости растворения твердых низкомолекулярных веществ в эластомерах.

Предварительная оценка равновесной растворимости ГХК в ПБ, ПИ и БК была проведена нами по уравнению Джи [5, 6], выведеному на основании теории растворов Флори — Хаггинса

$$\beta V_0 (1-v_0)^2 = RT \left[\ln \frac{1}{v_0} + 2,5 \ln \frac{1,5+v_0}{25} \right], \quad (1)$$

где $V_0=198 \text{ см}^3$ — мольный объем ГХК, v_0 — объемная доля ГХК в смеси, $\beta=(\delta_1-\delta_2)^2$, δ_1 и δ_2 — параметры растворимости полимера и ГХК.

Параметр растворимости ГХК мы вычислили по методу Смолла [7].
 $\delta_2 = 9,95 \left(\frac{\text{кал}}{\text{см}^3} \right)^{1/2}$, $\delta_{\text{ПВ}} = 8,33 \text{ (кал/см}^3)^{1/2}$, $\delta_{\text{ПИ}} = 8,10 \text{ (кал/см}^3)^{1/2}$, $\delta_{\text{БК}} = 7,84 \text{ (кал/см}^3)^{1/2}$ [8].

Оказалось, что при температуре плавления ГХК (135°) теоретическая равновесная растворимость ГХК в ПВ составляет $0,75 \text{ г/см}^3$, в ПИ — $0,44 \text{ г/см}^3$, в БК — $0,28 \text{ г/см}^3$, что значительно превышает растворимость других твердых низкомолекулярных веществ в эластомерах. Это обстоятельство делает невозможным расчет D и C_0 по уравнению, предложенному

Таблица 1
Скорость растворения ГХК и серы в эластомерах при 70°

Полимер	ГХК		$\frac{t_{0,9} \text{ серы}}{t_{0,9} \text{ ГХК}}$
	$t/t_{0,9}, \text{т/мин}$	$t/t_{0,9}, \text{т/мин}$	
ПВ	$6,3 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	26,8
ПИ	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	22,7
БК	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	52,5

му в работе [4] и выведенному для случая, когда растворимость низкомолекулярных веществ не превышает $0,1 \text{ г/см}^3$.

Таким образом, возникает задача разработки метода расчета D и C_0 низкомолекулярных веществ в системах, в которых C_0 превышает 10%.

Таблица 2
Значения коэффициентов a и b в уравнении (7)

Интервал значений γ	a	b
$0 < \gamma < 0,09$	0,45	1,57
$0,09 \leq \gamma < 0,175$	0,40	1,00
$0,175 \leq \gamma < 0,3$	0,31	0,50

В работе [4] приведено дифференциальное уравнение, связывающее время растворения t , D и C_0 ,

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{\rho} (C_0 - c_\infty) \left\{ \frac{1}{R} + \frac{1}{(\pi D t)^{1/2}} \right\}, \quad (2)$$

где ρ — плотность низкомолекулярного вещества, c_∞ — исходная концентрация его молекул в растворе, R — радиус гранулы. Решение этого уравнения в параметрической форме получено в работе [9] и имеет следующий вид:

$$E = e^{-\gamma z} \left[\cos p z - \frac{\gamma}{p} \sin p z \right] \quad (3)$$

$$x = e^{-\gamma z} \sin p z / p,$$

$$\text{где } E = R/R_0, \quad \gamma = \left(\frac{C_0 - c_\infty}{2\pi\rho} \right)^{1/2}, \quad p = (1 - \gamma^2)^{1/2},$$

$$x = \left\{ \frac{2D(C_0 - c_\infty)}{\rho R_0^2} t \right\}^{1/2}; \quad z — \text{параметр.}$$

По уравнению (3) была получена зависимость z от E при различных фиксированных значениях γ (от 0,01 до 0,6). Эта зависимость является монотонной. Далее мы получили зависимость z от γ при фиксированных значениях E (0,7; 0,8; 0,9). Эта зависимость имеет вид монотонных вогнутых убывающих кривых. Расчет проводили на ЭВМ.

Оценка членов уравнения (3) показывает, что для $E=0,9$ уравнение (3) можно с достаточной точностью упростить

$$x = \frac{e^{-\gamma z}}{p} \sin p z \sim z, \quad (4)$$

тогда

$$t_{0,9}^{\frac{v_2}{2}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{z}{\gamma} \frac{R_0}{\sqrt{D}} \quad (5)$$

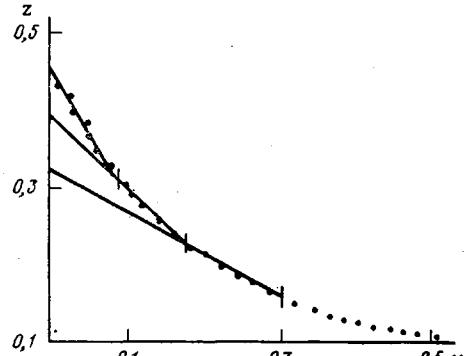


Рис. 1. Определение коэффициентов a и b в уравнении (7)

Можно представить зависимость z от γ для $E=0,9$ в виде ломаной кривой, каждый участок которой можно считать линейным (рис. 1)

$$z = a - b\gamma \quad (6)$$

В табл. 2 приведены коэффициенты a и b , определенные для различных трех интервалов γ .

Таким образом, подставив (6) в уравнение (5), получим аналитическую зависимость $t_{0,9}$ от C_0 , D и R_0

$$t_{0,9}^{\frac{v_2}{2}} = 0,2822 \frac{R_0}{\sqrt{D}} \left(\frac{a\sqrt{2\pi\rho}}{\sqrt{C_0 - c_\infty}} - b \right) \quad (7)$$

Вид этого уравнения такой же, как и уравнения, выведенного в работе [4], но коэффициенты a и b имеют иные значения и определяются для различных интервалов γ . Заметим, что одновременно и независимо от нас несколько иной метод расчета был предложен в работе [2]. Результаты, полученные обоими методами, совпадают с точностью до ошибки измерения.

Более подробно растворение ГХК исследовали на примере системы ГХК – ПБ. На рис. 2 приведены температурные и концентрационные зависимости скорости растворения ГХК в ПБ и смесях ПБ с ГХК ($c_\infty = 2,5; 10; 15; 20; 25; 35$ вес. % ГХК). Как можно видеть, температурные зависимости спроямляются в аррениусовских координатах. Однако для $c_\infty = 20, 25, 35$ вес. % ГХК наблюдается большой разброс точек. Согласно уравнению (7), скорость растворения низкомолекулярных веществ в полимере зависит от разности концентраций $C_0 - c_\infty$. Предварительное введение низкомолекулярного вещества в полимер приводит к уменьшению скорости растворения. Экстраполяцией кривой концентрационной зависимости (рис. 2, б) на ось концентраций можно определить значение C_0 . Однако из-за криволинейного характера концентрационной зависимости проще и точнее определять C_0 и D расчетным путем. Для этого необходимо решить следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} t_{0,9}^{1/2} = 0,2822 \frac{R_0}{\sqrt{D}} \left[\frac{a\sqrt{2\pi\rho}}{\sqrt{C_0}} - b \right] \\ t_{0,9}^{\prime 1/2} = 0,2822 \frac{R_0}{\sqrt{D}} \left[\frac{a\sqrt{2\pi\rho}}{\sqrt{C_0 - c_\infty}} - b \right], \end{cases} \quad (8)$$

где $t_{0,0}$ — скорость растворения при $c_{\infty}=0$, $t'_{0,0}$ — скорость растворения при определенном значении $c_{\infty} \neq 0$. Для решения этой системы уравнений делением первого уравнения на второе исключаем D и, обозначив $(t_{0,0}/t'_{0,0})^{1/2}=A$, получаем уравнение вида

$$A = \frac{1/\sqrt{C_0} - b/a\sqrt{2\pi\rho}}{1/\sqrt{C_0} - c_{\infty} - b/a\sqrt{2\pi\rho}} \quad (9)$$

Решение этого уравнения удобно проводить с помощью номограмм, построенных для определенного значения c_{∞} . При построении номограммы мы задавали C_0 , рассчитывали значение γ и выбирали соответствующие коэффициенты a и b из табл. 2.

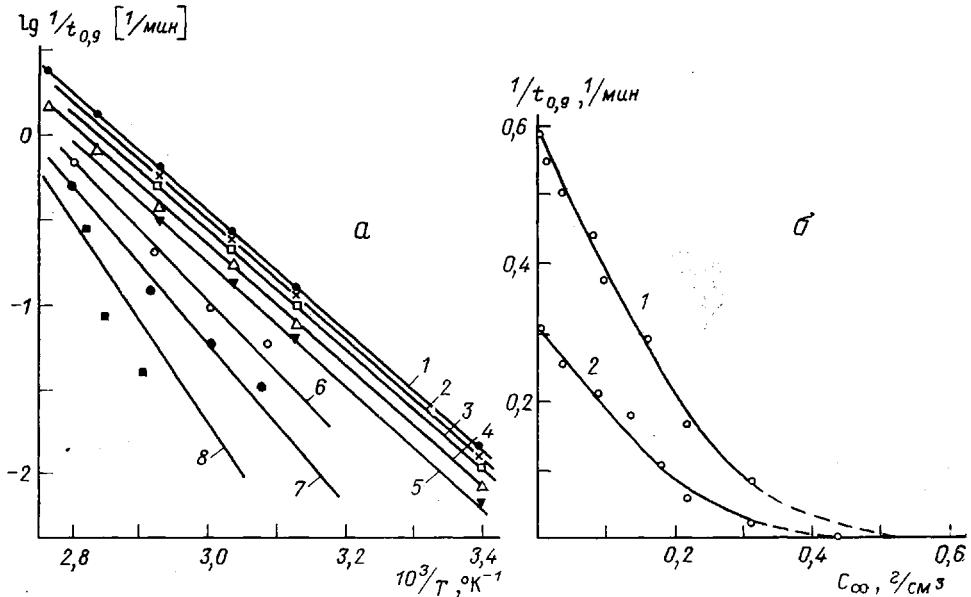


Рис. 2. Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости скорости растворения в ПБ

а — содержание ГХК, вес.%: 0 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 15 (5), 20 (6), 25 (7), 35 (8); б — T , °С: 70 (1), 60 (2)

Решая систему уравнений (8) для различных значений c_{∞} и $t'_{0,0}$, мы получали постоянные в пределах ошибок опыта значения C_0 , т. е. значения C_0 не зависят от исходной концентрации c_{∞} .

На рис. 3, а приведена температурная зависимость равновесной растворимости ГХК в ПБ. Определенные расчетным путем значения C_0 хорошо совпадают со значениями, полученными при экстраполяции концентрационной зависимости скорости растворения.

Теплота растворения ГХК в ПБ составляет 4,5 ккал/моль, что близко к значениям теплот растворения других твердых низкомолекулярных веществ в ПБ [1]. Равновесная растворимость ГХК в ПБ аномально высока и значительно превышает равновесную растворимость всех известных нам твердых низкомолекулярных веществ. Так, при 70° растворимость ГХК в ПБ составляет 0,56 г/см³, тогда как растворимость серы в ПБ при этой же температуре 0,04 г/см³.

Мы экстраполировали температурную зависимость равновесной растворимости ГХК в ПБ на область более высоких температур и оценили C_0 при температуре плавления ГХК. Значение C_0 оказалось равным 1,3 г/см³. Это существенно превышает теоретическое значение равновес-

ной растворимости ($0,75 \text{ г/см}^3$), хотя качественная оценка равновесной растворимости по уравнению Джи оказалась в этом случае возможной.

Температурная зависимость D (рис. 3, б) подчиняется уравнению Аррениуса: $D = D_0 \exp \left[-\frac{E_D}{RT} \right]$. Энергия активации диффузии E_D составляет $9,8 \text{ ккал/моль}$.

Значения D и E_D гексахлор- n -ксилола в ПБ не выделяются из ряда значений D и E_D других твердых низкомолекулярных веществ в ПБ. Кроме того, значения логарифма предэкспоненциального множителя D_0 и E_D гексахлор- n -ксилола в ПБ подчиняются линейной корреляции, установленной в работе [1] для диффузии твердых низко-

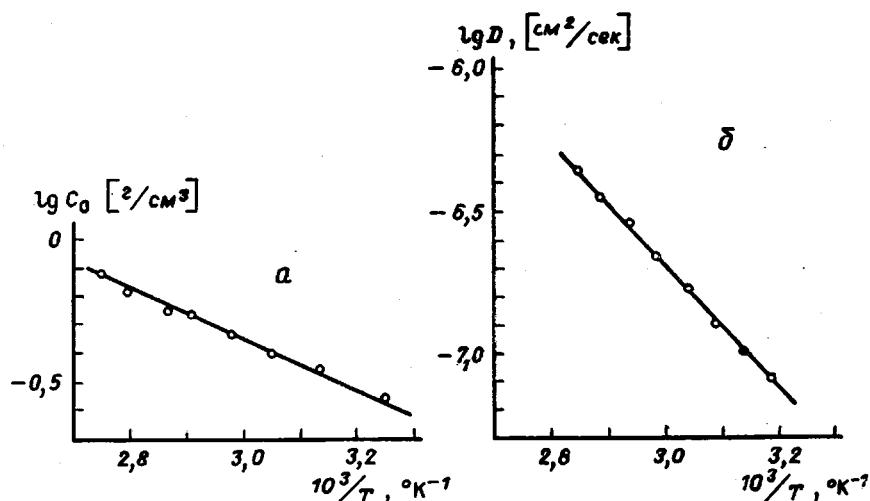


Рис. 3. Температурная зависимость равновесной растворимости (а) и коэффициента диффузии (б) ГХК в ПБ

молекулярных веществ в эластомерах и справедливой для структурно-однородных систем.

Коэффициент диффузии ГХК в ПБ не проявляет явной зависимости от содержания ГХК при введении его до 20%.

Таким образом, мы предложили метод расчета коэффициентов диффузии и равновесной растворимости низкомолекулярных веществ в эластомерах для случая, когда C_0 превышает 10%. Проведенное исследование показало, что скорость растворения ГХК в эластомерах ПБ, ПИ и БК очень высока. Это объясняется аномально высокими значениями равновесной растворимости ГХК в эластомерах. Качественно оценка растворимости ГХК в эластомерах возможна по уравнению Джи. Диффузионные характеристики ГХК в эластомерах хорошо коррелируют со значениями соответствующих характеристик других твердых низкомолекулярных веществ в эластомерах.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. С. Гришин, Кандидатская диссертация, Москва, МИТХТ, 1973.
2. Н. Г. Илларионова, Кандидатская диссертация, Ленинград, ЛТИ, 1977.
3. Л. В. Соколова, В. А. Шершнев, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции «Диффузионные явления в полимерах», Рига, 1977, стр. 105.
4. Б. С. Гришин, И. А. Тугорский, Е. Э. Поганов, Высокомолек. соед., A16, 130, 1974.
5. Д. Джи, Химия больших молекул, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 152.

6. Б. С. Гришин, И. А. Тугорский, И. С. Юровская, Высокомолек. соед., *B19*, 387, 1977.
 7. Р. А. Small, J. Appl. Chem., *3*, 71, 1953.
 8. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
 9. Р. С. Epstein, M. S. Plessel, J. Chem. Phys., *18*, 1505, 1950.

УДК 541.64:542.938

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИДРОЛИЗ ПОЛИАКРИЛАМИДА

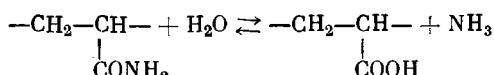
**Зильберман Е. Н., Старков А. А., Еремеев И. В.,
Траченко В. И., Колесников В. А.**

Недавно [1] был изучен гидролиз полиакрилонитрила (ПАН) при 170—210° в отсутствие кислот или оснований. Было найдено, что в этом процессе в отличие от гидролиза в присутствии указанных добавок на стадии превращения амидных групп в карбоксильные реакция является обратимой. Кроме того, оказалось, что гидролиз ПАН — автокаталитический процесс. В литературе нет данных о высокотемпературном гидролизе карбоцепных полiamидов в отсутствие сильных кислот или оснований. Предварительные опыты показали, что полиакриламид (ПАА), подобно ПАН, при температурах выше 160° с заметной скоростью подвергается гидролизу без специально добавленных реагентов. Представляло интерес количественно изучить этот процесс.

В работе использован ПАА с $[\eta]$ в 10%-ном водном растворе хлористого калия 1,15 дл/г. Методом потенциометрического титрования в ПАА не обнаружены карбоксильные группы. Полиакриловая кислота (ПАК) имела кинематическую вязкость в 0,5%-ном водном растворе 2,4 сст.

Гидролиз и амидирование ПАК проводили так же, как и в предыдущей работе [1]. Прямую и обратную реакцию проводили с 1,4 M растворами исходных реагентов. В расчетах кинетических констант учитывали влияние на концентрацию изменения удельных объемов растворов при нагревании. (На оси ординат рис. 1 отложены концентрации при температуре опыта.) О степени превращения реагентов судили по содержанию аммиака в реакционной смеси [1]. Специальными опытами показано, что количество определяемого аммиака соответствует количеству проагировавших функциональных групп в полимере.

Из рис. 1 видно, что кривые гидролиза при 170—210° характерны для процессов, протекающих с самоускорением, т. е. общая скорость гидролиза зависит в первую очередь от скоростей некatalитической и автокаталитической реакций. Независимыми опытами было показано, что автокаталитический характер реакции обусловлен образованием при гидролизе аммиака. В указанном интервале температур гидролиз прекращается по достижении 75—60%-ной степени конверсии. С другой стороны, по данным этого же рисунка, при нагревании водных растворов ПАК и аммиака (1:1) предельная конверсия карбоксильных групп в амидные группы равна 25—40%. Таким образом, скорость гидролиза ПАА определяется также кинетическими характеристиками обратной реакции



С целью количественного описания кинетики этого процесса определены кинетические порядки прямой некаталитической и обратной реакций по исходным реагентам при гидролизе ацетамида избытком воды. Найдено, что эти реакции имеют соответственно первый и второй порядок