

УДК 541(64+127)

**ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СФЕРИЧЕСКИХ
ЧАСТИЦ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ В КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ
УСЛОВИЯХ С ЖИДКИМИ СРЕДАМИ НА ОСНОВЕ
ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕМ ЯДРЕ**

Ушаков Г. В., Есипов Г. З.

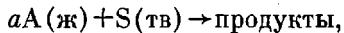
Доказана применимость кинетического уравнения некаталитической гетерогенной реакции твердое тело — жидкость, полученного Вэном, для описания кинетики взаимодействия сферических частиц сетчатых полимеров с жидкими средами в квазистационарных условиях и изучения структуры полимерной матрицы.

Необходимость в описании кинетики взаимодействия сферических частиц сетчатых полимеров с жидкими средами обусловлена, с одной стороны, развитием производства ионообменных смол с гранулами такой формы и многообразием видов их химического взаимодействия, а с другой — отсутствием, по существу, работ в этом направлении. Немногочисленные исследования [1–6] ограничиваются использованием частных решений уравнений Фика [7, 8] и не затрагивают вопросов соответствия граничных условий кинетических уравнений условиям взаимодействия, их адекватности, соответствия расчетных и экспериментальных данных. Не учитывается также одновременное протекание процессов химического превращения полимерной матрицы, массопереноса жидкого реагента к внешней поверхности частицы и диффузии его в полимере.

Характерной особенностью сетчатых полимеров является наличие химических связей между линейными макромолекулами, что делает их нерастворимыми в жидких средах. Поэтому взаимодействие начинается с внешней поверхности частицы и протекает в реакционной зоне, обычно небольшой толщины, которая перемещается от периферии к центру. Восполнение реагентов и удаление продуктов реакции осуществляется путем переноса масс.

На макрокинетическом уровне рассмотренный механизм является общим для всех видов взаимодействия сетчатых полимеров с жидкими средами, а уравнения на его основе могут быть использованы для описания процессов независимо от их характера и природы реагентов.

В этой связи большой интерес представляет работа [9], в которой развитие некаталитической гетерогенной реакции твердое тело — жидкость, протекающей по схеме



было рассмотрено Вэном с позиции модели частицы с невзаимодействующим ядром [10]. На основании этой модели и граничных условий, учитывающих постоянство размеров частиц, концентрации реагентов в жидкой фазе и сопротивлений процессу со стороны границы раздела полимер — жидкость, слоя твердого продукта реакции и химического взаимодействия было получено уравнение

$$t = \frac{aRc_{s_0}}{c_{A_0}} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{K_{m_A}} - \frac{R}{D_{e_A}} \right) \left(1 - \frac{r_c^3}{R^3} \right) + \frac{R}{2D_{e_A}} \left(1 - \frac{r_c^2}{R^2} \right) + \frac{1}{ak_s c_{s_0}} \left(1 - \frac{r_c}{R} \right) \right], \quad (1)$$

где t — время; R — внешний радиус твердой частицы; r_c — радиус невзаимодействующего ядра; K_{m_A} — коэффициент массопереноса жидкого реагента к внешней поверхности частицы; D_{e_A} — эффективный коэффициент диффузии жидкого реагента через слой твердого продукта реакции; k_s — константа скорости химической реакции, отнесенная к единице поверхности невзаимодействующего ядра; c_{A_0} — начальная концентрация жидкого реагента; c_{s_0} — начальная плотность твердой частицы; a — стехиометрический коэффициент при жидкому реагенте.

В данной работе рассмотрена применимость уравнения (1) для описания кинетики взаимодействия сферических частиц сетчатых полимеров в квазистационарных условиях с жидкими средами. Для реакций хлорметилирования монохлордиметиловым эфиром и сульфирования серной кислотой сополимеров стирола и дивинилбензола (ДВБ) определены коэффициенты массопереноса на границе раздела реагирующих фаз, эффективные коэффициенты диффузии в полимерной частице и константы скорости химического взаимодействия, проверена адекватность уравнения (1). Определены значения перечисленных констант для процесса набухания сополимеров стирола и ДВБ и установлена зависимость их от условий синтеза полимерной матрицы и эксплуатационных характеристик образцов анионита АВ-17-8, синтезированных на ее основе.

С этой целью уравнение (1) было преобразовано в более удобный вид

$$t = \frac{aRc_{s_0}}{3c_{A_0}} \left\{ \frac{1}{K_{m_A}} x + \frac{R}{2D_{e_A}} [1 - 3(1-x)^{\frac{1}{3}} + 2(1-x)] + \frac{3}{ak_s c_{s_0}} [1 - (1-x)^{\frac{1}{6}}] \right\}, \quad (2)$$

где $x = 1 - r_c^3/R^3$ — степень превращения полимерной частицы, которую определяли из соотношения

$$x = \frac{G_0 - G_c}{G_0}, \quad (3)$$

где G_0 — исходная масса полимерной частицы, G_c — масса непроявленного ядра.

Химическая реакция между полимерной частицей и жидкостью контролируется по количеству вещества, введенного в полимерную матрицу, например хлора, серы и т. д. В этом случае масса проявленного ядра равна

$$G_0 - G_c = G_i \frac{y M_{n1}}{100 M_a}, \quad (4)$$

где G_i — масса полимерной частицы в процессе химического превращения, y — процентное содержание в полимерной матрице анализируемого вещества, M_{n1} — молекулярная масса элементарной ячейки сетчатого полимера в начале реакции, M_a — атомная масса анализируемого вещества.

В свою очередь масса непроявленного ядра в полимерной частице равна

$$G_c = G_i \left(1 - \frac{y M_{n2}}{100 M_a} \right), \quad (5)$$

где M_{n2} — молекулярная масса элементарной ячейки сетчатого полимера в конце реакции.

С учетом соотношений (4) и (5) исходная масса полимерной частицы равна

$$G_0 = \frac{G_1}{100M_a} [100M_a - y(M_{n_1} - M_{n_0})] \quad (6)$$

После подстановки выражений (5) и (6) в уравнение (3) получено соотношение для расчета степени превращения

$$x = \frac{yM_{n_1}}{100M_a - y(M_{n_1} - M_{n_0})}. \quad (7)$$

Объектами исследований в настоящей работе служили реакции хлорметилирования монохлордиметиловым эфиром (МХДЭ) в присутствии некоторых катализаторов Фриделя — Крафтса и сульфирования серной кислотой, а также набухание в дихлорэтане образцов сополимера стирола и ДВБ «гелевой» структуры.

В опытах использовали МХДЭ, дважды перегнанный, с содержанием хлора 44,1%, т. кип. 57–59° и плотностью 1,08 г/мл, серную кислоту, приготовленную смешением H_2SO_4 марки ч. с высококонцентрированным олеумом марки ч.д.а.; сополимер стирола и ДВБ с 8%-ной сшивкой в виде сферических гранул определенного размера, которые выделяли последовательным рассевом сначала сухим, а затем мокрым способом. Отклонение радиусов отдельных гранул от среднего, вычисленное по результатам 50 измерений, составляло $\pm 2\%$. В качестве катализаторов реакции хлорметилирования использовали $TiCl_4$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$ марки ч.д.а. Для набухания применяли дихлорэтан марки ч.

Хлорметилирование и сульфирование проводили в трехгорлой колбе при интенсивном перемешивании. Температуру поддерживали постоянной путем автоматического регулирования.

Через определенные промежутки времени из колбы отбирали пробы полимера, которые промывали, сушили до постоянного веса и анализировали. Кинетику хлорметилирования контролировали по количеству хлора, введенного в полимерную матрицу, а сульфированием — по статической обменной емкости синтезируемого катионита. Анализ осуществляли по типовым методикам. Результат его находили из двух параллельных определений, пригодность которых для совместной обработки проверяли с помощью коэффициента вариации.

Для создания в колбе квазистационарных условий использовали большой избыток жидкого реагента, а сополимер стирола и ДВБ подвергали предварительному набуханию.

Кинетику набухания контролировали по изменению объема слоя полимерных частиц, которое передавалось через поршень медицинского шприца на жидкость в измерительном капилляре [11]. Набуханию в дихлорэтане подвергали образцы сополимера стирола и ДВБ, синтезированные при различной температуре первой стадии сополимеризации (до приобретения частицами состояния устойчивого «геля»).

В каждом опыте определяли зависимость степени превращения полимерных частиц от времени и значения кинетических коэффициентов в уравнении (2). Степень превращения рассчитывали по уравнению (7), которое было приведено к виду

$$x = \frac{\left(\frac{130}{n} + 104 \right) y_1}{35,5 \cdot 100 - 48,5 y_1}$$

для реакции хлорметилирования и

$$x = \frac{\left(\frac{130}{n} + 104 \right) y_2}{1000 - 80 y_2}$$

для реакции сульфирования сополимера стирола и ДВБ, где y_1 — процентное содержание хлора в хлорметилированном сополимере; y_2 — статическая обменная емкость сульфированного сополимера; 104, 130 — молекулярные массы элементарных звеньев ПС и полидивинилбензола; n — количество элементарных звеньев ПС в сополимере стирола и ДВБ, приходящееся на одно элементарное звено полидивинилбензола; 35,5 — атомный вес хлора; 48,5 и 80 — приращение молекулярной массы элементарного звена ПС в реакции хлорметилирования и сульфирования; 1000 — коэффициент перевода статической обменной емкости сульфированного сополимера стирола и ДВБ из мг-экв/г сухой смолы в г-экв/г сухой смолы.

Набухание частиц сополимера в дихлорэтане не сопровождается химическим превращением полимерной матрицы, т. е. в уравнении (7) $M_n = M_{n_0}$, и становится адекватным уравнению

$$x = \Delta V / \Delta V_{\max},$$

где ΔV — изменение объема слоя полимерных частиц в процессе набухания, ΔV_{\max} — максимальное изменение объема слоя.

Кинетические коэффициенты в уравнении (2) определяли по методике, предложенной в работе [12]. Значения их в зависимости от условий хлор-

Таблица 1

Значения кинетических коэффициентов в уравнении (2) в зависимости от условий хлорметилирования и сульфирования сферических частиц сополимера стирола и ДВБ

Условия опыта		$r_c, \text{мм}$	T°	$K_{mA} \cdot 10^7$	$D_{eA} \cdot 10^{11}$	$k_S \cdot 10^7$
катализатор	$c_{AO}, \text{кмоль/м}^3$					
Хлорметилирование						
TiCl ₄	0,83	0,32	36	18,35	0,67	31,70
ZnCl ₂	0,86	0,39	43	8,81	18,42	3,30
SnCl ₄	0,54	0,24	35	33,23	2,92	33,10
Сульфирование						
-	18,36	0,32	90	1,40	1,69	0,24
-	18,36	0,32	100	4,81	6,11	0,35
-	18,06	0,32	110	0,79	4,72	0,29

метилирования и сульфирования сферических частиц сополимера стирола и ДВБ приведены в табл. 1. При этом за концентрацию c_{AO} в уравнении для реакции хлорметилирования была принята начальная концентрация катализатора в жидкой фазе [13], а для реакции сульфирования — начальная концентрация серной кислоты.

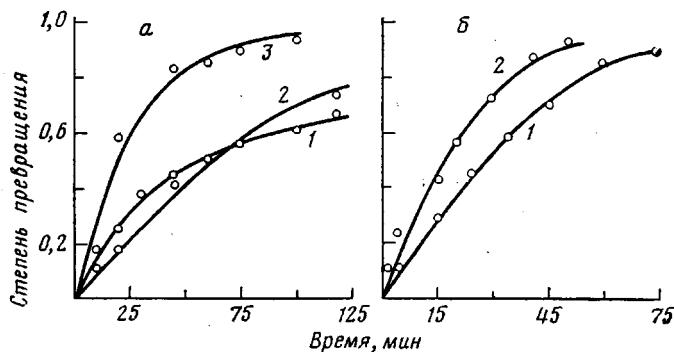


Рис. 1. Графическое сопоставление экспериментальных данных по кинетике реакции хлорметилирования (а) и сульфирования серной кислотой (б) сферических частиц сополимера стирола и ДВБ с данными, рассчитанными по кинетическому уравнению (2)

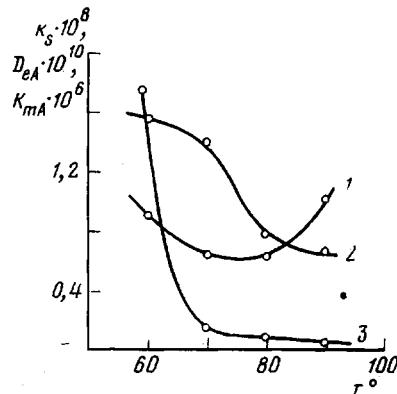
Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчетные кинетические кривые. а: 1 — TiCl₄, 2 — ZnCl₂, 3 — SnCl₄; б: 1 — 90, 2 — 100°. Остальные условия опытов приведены в табл. 1

С использованием значений коэффициентов, приведенных в табл. 1, была проверена адекватность кинетического уравнения (2). Ее осуществляли с помощью статистического критерия Фишера [14]. Было доказано, что во всех опытах расчетные значения этого критерия меньше таблич-

ных, т. е. расхождение экспериментальных данных относительно уравнения (2) того же порядка, что и расхождение, вызванное случайными изменениями в опытах. Этот вывод подтверждается удовлетворительным совпадением расчетных и экспериментальных кинетических кривых, которое представлено на рис. 1.

Анализ зависимости кинетических коэффициентов уравнения (2) для процесса набухания сферических частиц сополимера стирола и ДВБ от температуры сополимеризации, приведенной на рис. 2, показал, что наи-

Рис. 2. Зависимость кинетических коэффициентов уравнения (2) для процесса набухания сферических частиц сополимера стирола и ДВБ в дихлорэтане от температуры сополимеризации стирола и ДВБ; температура набухания 30°; 1 — D_{eA} , 2 — k_s , 3 — K_{mA}



большие значения констант наблюдаются при набухании сополимера, синтезированного при 60°. Это дает возможность предполагать, что с понижением температуры сополимеризации вследствие выравнивания скоростей гомо- и гетерополимеризации формируется более равномерная структура полимерной матрицы, а синтезируемые на ее основе ионообменные смолы обладают лучшими эксплуатационными характеристиками.

Таблица 2

Свойства анионита АВ-17-8 в зависимости от температуры сополимеризации стирола и ДВБ

T°	Обменная емкость в статических условиях (мг-экв/г) по 0,1 н. раствору		Удельный объем *, в Cl ⁻ -форме, мг/л	Отравляемость при	
	HCl	NaCl		сорбции гуминовых кислот, мг/л	десорбции гуминовых кислот, %
60	3,15	3,50	2,65	169,20	45,50
80	3,40	3,10	2,20	81,30	84,20
90	3,20	3,00	2,30	84,90	29,10

* Удельный объем в OH⁻-форме 3,00 мг/л.

Для подтверждения такого вывода из сополимеров в стандартных условиях были синтезированы и исследованы образцы анионита АВ-17-8. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Сопоставление данных табл. 2 с рис. 2 дает основание утверждать наличие определенной связи между кинетическими коэффициентами уравнения (2) и микроскопическими параметрами, характеризующими структуру и качество сетчатых полимеров. Этот вывод основан на том, что наибольшие значения констант K_{mA} , D_{eA} и k_s наблюдаются при набухании частиц сополимера стирола и ДВБ, синтезированного при температуре 60° (рис. 1, а). Из табл. 2 видно, что анионит АВ-17-8, полученный на его основе, обладает лучшим сочетанием показателей по сорбции и десорбции гуминовых кислот.

Таким образом, кинетическое уравнение (2) некатализитической гетерогенной реакции твердое тело — жидкость может быть с успехом использовано для описания кинетики взаимодействия сферических частиц сетчатых полимеров в квазистационарных условиях с жидкими средами, а его кинетические коэффициенты — для оценки структуры и качества полимерной матрицы.

Куббасский политехнический
институт

Поступила в редакцию
2 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. З. Есипов, А. К. Светлов, З. В. Григорьева, Высокомолек. соед., A10, 1159, 1968.
2. А. К. Светлов, Г. З. Есипов, Т. Н. Деменкова, З. В. Григорьева, К. Л. Поплавский, Л. И. Хомутов, Высокомолек. соед., A11, 2793, 1969.
3. А. К. Светлов, Сб. Процессы гелеобразования, Изд-во Саратовского ун-та, 1968, стр. 99.
4. С. Б. Макарова, Т. А. Ангрова, Н. М. Виноградова, Т. М. Черняевская, Е. В. Егоров, Пласт. массы, 1970, № 10, 5.
5. С. И. Бельфер, К. М. Салладзе, М. Б. Винудель, Пласт. массы, 1967, № 7, 8.
6. Г. З. Есипов, Кандидатская диссертация, Томск, ТПИ, 1973.
7. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1949.
8. Ф. Гельфериц, Иониты, Кинетика ионного обмена, Изд-во иностр. лит., 1962.
9. С. Y. Wen, Industr. Engng and Chem., 60, 34, 1968.
10. О. Левеншиль, Инженерное оформление химических процессов, «Химия», 1969.
11. Г. З. Есипов, В. А. Журавлев, Тезисы докладов межотраслевой научно-технической конференции, Кемерово, 1970.
12. Г. В. Ушаков, Г. З. Есипов, А. Н. Перков, И. В. Окунева, Сб. Диффузионные явления в полимерах, ч. 1, 1977, стр. 209.
13. Г. З. Есипов, Л. А. Деревянко, В. П. Макридин, Р. Г. Рахуба, К. Л. Поплавский, Высокомолек. соед., B12, 274, 1970.
14. С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров, Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии, «Высшая школа», 1978.

A DESCRIPTION OF KINETICS OF INTERACTION BETWEEN
SPHERICAL PARTICLES OF NETWORK POLYMERS AND LIQUID
MEDIA UNDER QUASI STATIONARY CONDITIONS USING
SCHEME OF NON-INTERACTING CORE

Ushakov G. V., Yesipov G. Z.

Summary

The applicability of Van's kinetic equation [1] of non-catalytic heterogeneous reaction of solid — liquid type has been shown in order to describe the kinetics of interaction between spherical particles of network polymers and liquid media under quasi stationary conditions and to study structure of polymeric matrix.