

УДК 541.64:542.954

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ¹

© 1995 г. Ю. А. Федотов, М. И. Ильин, С. С. Гитис, В. А. Субботин, С. В. Валгин

Тульский государственный педагогический институт им. Л.Н. Толстого
300026 Тула, пр. Ленина, 125

Поступила в редакцию 05.12.94 г.

Разработана математическая модель процесса гетерогенной поликонденсации, в котором химическая реакция протекает на поверхности твердых частиц. Рассмотрена смешанная диффузионно-кинетическая область протекания процесса поликонденсации. Проведено численное решение системы дифференциальных уравнений на ПЭВМ. Доказано, что в кинетической области достигается максимальный уровень степени поликонденсации полиамидов. Проведена оценка значений констант скоростей прямой и побочных реакций.

В широком спектре поликонденсационных процессов большую роль играют реакции образования полимеров в гетерогенных условиях. К ним относятся разнообразные процессы межфазной поликонденсации в водных и водно-органических средах [1], такие как образование полимера в статических условиях на поверхности твердых тел при получении композитных мембран на пористой подложке [2] и тонкослойная межфазная поликонденсация на границе раздела воздух-раствор мономера [3].

Подобные процессы, имеющие большое практическое значение, исследованы в гораздо меньшей степени, чем гомогенная поликонденсация, что связано не только с наличием поверхности раздела фаз, но и с высокими скоростями реакций и протеканием побочных превращений. Поэтому для исследования таких гетерогенных реакций часто используются методы, позволяющие получить хотя бы относительные кинетические характеристики, как правило, применяя математическое моделирование [4, 5].

В настоящей работе исследован процесс синтеза водорастворимых сульфонатсодержащих ароматических полиамидов на основе 4,4'-диамино-дифенил-2,2'-дисульфокислоты и дихлорангидридов тере- и изофталевых кислот. Свойства указанных полимеров описаны в работе [6]. Причем здесь рассмотрен наиболее сложный способ осуществления этой реакции, в котором расплав дихлорангидрида при интенсивном перемешивании вводили в водный раствор диаминосульфокислоты и акцептора хлористого водорода. Реакционной средой в данном случае является вода.

На рис. 1 представлена схема изменения концентраций реагирующих веществ в этом процессе. В начальный момент времени мономер с функциональными группами типа А ($-NH_2$) находится в растворе и приводится в контакт в реакторе идеального смешения с монодисперсными частицами, содержащими мономер с функциональными группами типа В ($-COCl$). Химические реакции протекают на межфазной поверхности, а поликонденсация в смешанной диффузионно-кинетической области.

Происходящие процессы можно описать следующими макрокинетическими уравнениями:

$$|d(c_A V_x)|/dt = -k_s c_{B0} c_{A1} S(t) \quad (1)$$

$$\langle d(c_{B0} V_r) \rangle /dt = -k_s c_{B0} c_{A1} S(t) - k_{s1} c_{B0} c_{01} S(t) \quad (2)$$

$$|d(c_r V_x)|/dt = k_{s1} c_{B0} c_{01} S(t), \quad (3)$$

где c_A – текущая концентрация функциональных групп А в растворе, моль/м³; c_{B0} – концентрация

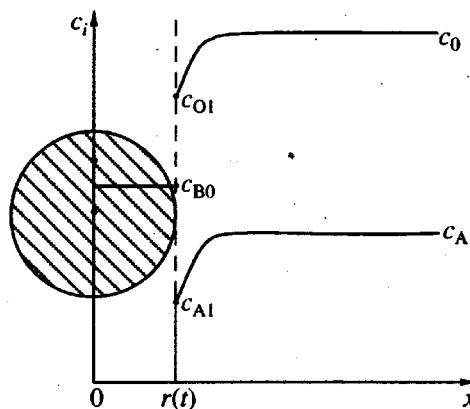


Рис. 1. Качественные профили концентраций реагирующих веществ в твердой и жидкой фазах.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-09605).

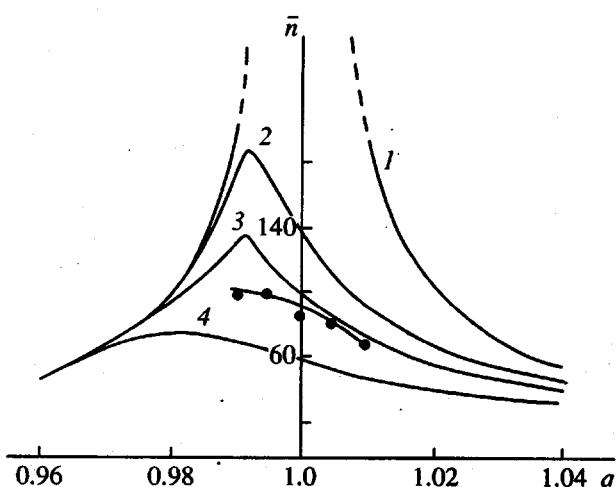


Рис. 2. Зависимость степени поликонденсации от начального мольного соотношения функциональных групп А и В ($D = 1$). $r_s \times 10^5 = 0$ (1); 0.7 (2); 1.0 (3) и 2.0 (4). Точки – экспериментальные данные.

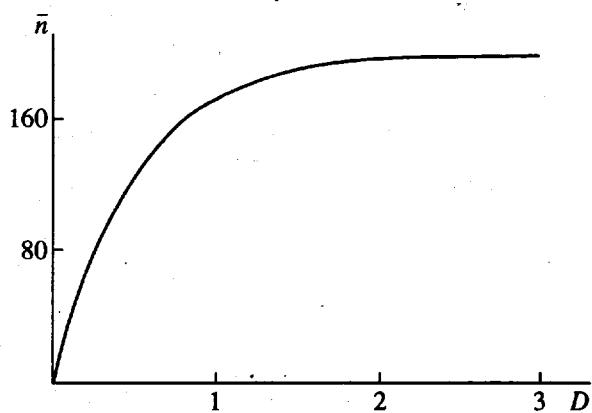


Рис. 3. Зависимость степени поликонденсации от критерия D . $q = 0.99$, $r_s = 0.7 \times 10^{-5}$.

функциональных групп В в твердой частице, моль/м³; c_{A1} – концентрация функциональных групп А на границе твердое тело–жидкость, моль/м³; c_{01} – концентрация растворителя на границе твердое тело–жидкость, моль/м³; c_r – концентрация гидроизолированных групп В в растворе, моль/м³; k_s – брутто-константа гетерогенной реакции между группами А и В на поверхности твердой частицы, м⁴/моль с (скорость реакции отнесена к поверхности раздела фаз); k_{s1} – брутто-константа гидролиза групп В молекулами растворителя (воды), м⁴/моль с; t – текущее время, с; $V_x(t)$ – текущий объем жидкой фазы, м³; $V_t(t)$ – текущий объем твердой фазы, м³; $S(t)$ – текущая поверхность дисперсных частиц, м².

Уравнение сохранения объема

$$(dV_x/dt) + (dV_t/dt) = 0 \quad (4)$$

Уравнения сохранения материального баланса на межфазной поверхности

$$\beta S(t)(c_A - c_{A1}) = k_s c_{B0} c_{A1} S(t) \quad (5)$$

$$\beta S(t)(c_0 - c_{01}) = k_{s1} c_{B0} c_{01} S(t) \quad (6)$$

Здесь c_0 – концентрация растворителя, моль/м³; β – коэффициент массоотдачи, м/с.

Поверхность и объем дисперсной фазы

$$S(t) = 4\pi N r^2(t), \quad V_t(t) = (4/3)\pi N r^3(t) \quad (7)$$

Начальные условия

$$c_A(0) = c_{A0}, \quad c_r(0) = 0, \quad r(0) = r_n. \quad (8)$$

Степень поликонденсации полимера

$$n = (V_{x0} c_{A0} + V_{t0} c_{B0}) / [V_x(t)c_A + V_x(t)c_r + V_t(t)c_{B0}], \quad (9)$$

где c_{A0} – начальная концентрация функциональных групп А в растворе, моль/м³; $r(t)$, r_n – текущий и начальный радиус частицы, м; V_{x0} – начальный объем жидкой фазы, м³; V_{t0} – начальный объем твердой фазы, м³; N – число частиц дисперсной фазы; n – средняя степень поликонденсации.

После преобразования соотношений (1) – (9), введя безразмерное время $\tau = k_s c_{A0} t / r_n$, концентрации $X_{B0} = c_{B0}/c_{A0}$, $X_0 = c_0/c_{A0}$, $X_A = c_0/c_{A0}$, $X_r = c_r/c_{A0}$ и радиус $\psi = r/r_n$, получим следующую систему дифференциальных уравнений:

$$| dX_A / d\tau = -[3X_A \psi^2 / (1 + qX_{B0} - \psi^3)] \times (MX_{B0} + MX_A + M_1 X_0) | \quad (10)$$

$$| dX_r / d\tau = -[3\psi^2 / (1 + qX_{B0} - \psi^3)] \times (M_1 X_0 X_{B0} - M_1 X_0 X_r - MX_r X_A) | \quad (11)$$

$$\langle d\psi / d\tau = -MX_A - M_1 X_0 \rangle \quad (12)$$

$$| n = (1 + q)X_{B0} / [X_{B0}\psi^3 + (1 + qX_{B0} - \psi^3)(X_A + X_r)] | \quad (13)$$

$$| X_A(0) = 1, \quad X_r(0) = 0, \quad \psi(0) = 1 | \quad (14)$$

Здесь $M = B/(1 + D)$ и $M_1 = r_s D / (r_n + D)$; $D = \beta / k_s c_{B0}$ – соотношение скорости массоотдачи вещества к поверхности и скорости поверхностей реакции, $D \rightarrow 0$ (диффузионная область) и $D \rightarrow \infty$ (кинетическая область); $r_s = k_{s1}/k_s$ – относительная константа скорости гидролиза; $q = c_{A0} V_{x0} / c_{B0} V_{t0}$ – начальное соотношение числа молей А к числу молей В.

Отсутствие гидролиза групп В ($X_r = 0$) для конечной степени поликонденсации следует известное выражение [7]

$$n = \frac{1+q}{1-q} \quad (15)$$

Система уравнений (10) – (14) была решена на ЭВМ с использованием метода численного интегрирования Рунге–Кутта четвертого порядка точности. Для $r_s = 0$ результаты численных расчетов с применением формулы (13) полностью совпадают с результатами, полученными по выраже-

нию (15) (контрольный вариант). Ниже представлены значения степени поликонденсации при различных величинах D и q параметра r_s ($D = 1$ и $q = 1.000$, $c_{A0} = 500$ моль/м³, $c_{B0} = 14100$ моль/м³, $c_0 = 52000$ моль/м³. $X_{B0} = 28.2$, $X_0 = 104$).

$r_s \times 10^4$	10	1	0.5	0.2	0.1	0.07	0.05
n	3.6	17	28	58	101	136	180

На рис. 2 показана зависимость степени поликонденсации от мольного соотношения q . Из приведенных данных следует, что полимер с $n > 100$ можно получить при $r_s < 1 \times 10^{-5}$. Характерным является то, что максимум степени поликонденсации смещен в область избытка одного из мономеров, подверженного дезактивации, но при этом сама зависимость левее максимума совпадает с классической. Аналогичный эффект был обнаружен в работе [4].

На рис. 3 представлена зависимость $n-D$. Характерным является то, что в диффузионной области ($D < 0.3 - 0.4$) невозможно достигнуть высокой степени поликонденсации. Условно можно выделить кинетическую область ($D > 1$), соответствующую высоким предельным значениям n . На

практике это условие создается интенсивным перемешиванием жидкой и твердой фазы в реакторе.

Сравнение расчетных данных с экспериментальной зависимостью, показывает (рис. 2), что в исследуемом процессе брутто-соотношение скоростей прямой и побочной реакции находится в пределах $1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-5}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979. С. 185.
2. Кириш Ю.Э., Попков Ю.М. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 1001.
3. Игонин В.Б., Соколов Л.Б. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2741.
4. Валгин С.В., Соколов Л.Б., Федотов Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 5. С. 327.
5. Федотов Ю.А., Ильин М.И., Соколов Л.Б., Шапировский Ю.А., Чернявский П.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 5. С. 383.
6. Кириш Ю.Э., Федотов Ю.А., Иудина Н.А., Артемов Д.Ю., Януль Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1127.
7. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979. С. 66.

Mathematical Modeling of the Synthesis of Water-Soluble Sulfonate-Containing Aromatic Polyamides

Yu. A. Fedotov, M. I. Il'in, S. S. Gitis, V. A. Subbotin, and S. V. Valgin

State Pedagogical Institute
pr. Lenina 125, Tula, 300026 Russia

Abstract – A mathematical model was developed that describes a heterogeneous polycondensation process, in which the reaction occurs on the surface of solid particles. An extended diffusion-kinetic domain of polycondensation conditions was considered, and a system of differential equations describing the process was numerically solved on a computer. It is shown that a maximum level of polyamide polycondensation is attained in the kinetic region. The rate constants of the main and side reactions are estimated.