

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ СУЛЬФИРОВАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ  
СТИРОЛА И ДВБ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

А.К.Светлов, Е.Е.Сироткина, М.Ф.Тавобиллов, В.Д.Лазарченко

Процесс сульфирования гелевых сополимеров стирола и ДВБ, как известно, лимитируется внутригранульной диффузией / 1 /. Увеличение скорости реакции возможно за счет повышения пористости гранул при варьировании типом и количеством порообразователя / 2 /. Наибольшим суммарным объемом и размером пор при однородной глобулярной структуре обладают сополимеры, синтезируемые в среде н-бутанола (табл.1).

Таблица 1

Показатели пористости сополимеров стирола и ДВБ (8%),  
(порообразователя 1,0 в.ч.)

Показатели \ Порообразователь	н-гептан	изооктан	изооктиловый спирт	н-бутиловый спирт	гелевый сополимер
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,10	0,20	0,72	0,85	0,03
Размер пор, $\mu\text{m}$ ЭВМ, А	1,4-2,3	1,4-3,1	1,9-3,2	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
Набухаемость, мл/г	3,8	3,2	0,9	0,1	2,9

По данным электронной микроскопии образцы, полученные в среде нормальных спиртов, имеют однородную глобулярную структуру с размером глобул 800-1000 А, а при изомерных спиртах имеют еще и мелкие глобулы 600-700 А и 300-400 А. Структура образцов с предельными углеводородами аморфная.

Обработка экспериментальных данных на ЭВМ показала, что в пределах до 4 часов наиболее полно (с коэффициентом корреляции 0,98) процесс описывается экспоненциальной зависимостью вида:

$$S_t = S_T (1 - e^{-k_{эф} \sqrt{t}}),$$

где  $S_{\tau}$  - содержание серы в сополимере ко времени  $\tau$ , %;  
 $S_T$  - теоретическое содержание серы в сополимере, %;  
 $K_{эф} = K\beta_{ад}$  эффективная константа скорости, сек<sup>-1</sup>;  
 $\beta_{ад}$  - коэффициент адсорбции;  
 $\tau$  - время реакции, сек.

На кинетических кривых сульфирования гелевых сополимеров и пористых, имеющих размер пор в пределах 30-1000 Å, для всех исследованных температур наблюдается три области - кинетическая, переходная и диффузионная. Доля превращения сополимера в каждой из областей и продолжительность во времени изменяются с повышением пористости образца и температуры реакции. Сульфирование предварительно не набухшего гелевого сополимера в течение первого часа практически не осуществляется, поскольку структура малодоступна для реагента. Процесс протекает при полном разрушении гранул в несколько микрон. Это же наблюдается и для сополимеров с изооктаном и н-гептаном. С повышением пористости скорость реакции возрастает (табл. 2) и ослабевает лимитирующее воздействие диффузионных процессов.

Таблица 2

Значение кинетических параметров реакции сульфирования сополимеров стирола и ДВБ

Образец	Эффективная константа скорости, $K_{эф} \cdot 10^3$ сек <sup>-1</sup>			Энергия активации $E_{ср}$ , ккал/моль	Предэкспоненциальный множитель
	100°C	110°C	120°C		
Гелевый сополимер	1,2	3,6	10,0	30,1	$7,6 \cdot 10^{14}$
Сополимер с н-гептаном	1,6	4,3	12,0	28,5	$9,2 \cdot 10^{13}$
Сополимер с изооктаном	3,0	9,0	14,0	14,4	$3,0 \cdot 10^6$
Сополимер с изооктиловым спиртом	17,0	22,0	29,0	7,5	$3,0 \cdot 10^2$
Сополимер с н-бутиловым спиртом	20,0	24,5	30,2	5,5	$0,9 \cdot 10^2$

И для сополимера, полученного с н-бутанолом, реакция протекает только в кинетической области. Скорость процесса при этом максимальна, а энергия активации минимальна. Для всех структур с повышением температуры реакции возрастает константа скорости и снижается энергия активации. Выполняется аррениусовская зависимость. В случае высокопористых образцов размер гранул не оказывает влияния на скорость процесса, что имеет место для гелевых и малопористых сополимеров.

Реакция сульфирования сополимеров стирола серной кислотой имеет некоторые особенности, поскольку известно, что сульфлирующими агентами могут являться мономер  $SO_3$  и бисульфонийный ион  $SO_3H^+$ , образующийся при диссоциации кислоты / 4 /. При сульфировании сополимеров с н-бутанолом серной кислотой 92-96 % концентрации на кинетических кривых имеются две области, соответствующие химической кинетике. Константа скорости реакции первой кинетической области на порядок выше, чем во второй (табл. 3).

Таблица 3

Концентрация кислоты, %	I кинетическая область				II кинетическая область			
	Константа скорости, $K_{эф} \cdot 10^{-2}, \text{сек}^{-1}$			Энергия активации, ккал/моль	Константа скорости, $K_{эф} \cdot 10^{-4}, \text{сек}^{-1}$			Энергия активации, ккал/моль
	100°C	110°C	120°C		100°C	110°C	120°C	
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	24,7	30,2	5,4	отсутствует			
100	30,2	40,5	52,1	5,2	- " -			
104	49,1	60,0	70,1	5,0	- " -			
106	58,3	72,1	83,2	4,8	- " -			
108	67,5	80,5	91,4	4,5	- " -			

Степень превращения сополимера в первой кинетической области составляет 60-70 % от общего. С повышением концентрации

кислоты скорость реакции в обеих областях повышается. Вторая кинетическая область начиная с 98% концентрации отсутствует. В интервале концентрации 96-100% происходит скачкообразное изменение константы скорости (табл. 3). В первой кинетической области сульфлирующим агентом является мономер,  $S^{\circ}O_3$ , имеющий более высокую реакционную способность / 5 /, во второй-бисульфониевый ион. Скачкообразное изменение константы скорости обусловлено резким увеличением концентрации не связанного мономера в кислоте / 6 /. В концентрированных кислотах сульфлирующим агентом является мономер.

#### Выводы

1. Установлено, что с повышением размера и объема пор сополимеров скорость сульфирования возрастает. При максимально доступной структуре, несмотря на гетерогенность системы, реакция протекает по типу гомогенной и контролируется только параметрами химической кинетики.

2. Показано, что при концентрации кислоты ниже 96 % на кривой превращения имеются две кинетические области, соответствующие двум сульфлирующим агентам - мономеру,  $S^{\circ}O_3$  и бисульфониевому иону. В концентрированных кислотах сульфлирующим агентом является мономер.

#### Литература

1. D.F. Hazington, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 137, 1959.
2. А.К.Светлов, С.М.Раховская, Л.И.Хомутов, В.С.Боримская, Т.Н.Деменкова. *Коллоидный журнал*, 33, 264, 1971.
3. Я.И.Лейтман, В.И.Диаров, *ЖПХ*, 34, 376, 1961.
4. A.W.Kandorp, A.Cerfontain, F.L.J. Sixman. *Rec. trav. Chim.* 82, 113, 1963.
5. J. Botsher, *J. Chem. Soc.*, 12, 136, 1968.
6. В.А.Амелин. Производство серной кислоты, Госхимиздат, 1967.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА И УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

В.Д.Пирогов, Е.Е.Сироткина

При синтезе олигомеров 9-винилкарбазола /П-9-ВК-0/ путем взаимодействия карбазола с винилацетатом в ходе реакции выде-