

УДК 541.541.12.0123

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. Е. РУДАКОВА, Ю. В. МОИСЕЕВ, В. Ч. ПАЛЬВАНОВ, Г. Е. ЗАЙКОВ

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 20 XI 1972)

Деструкция полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в водных растворах серной кислоты представляет сложный физико-химический процесс, включающий диффузию агрессивной среды в полимер и химическую реакцию — гидролиз эфирных связей. Данная работа посвящена исследованию кинетики и механизма деструкции пленок ПЭТФ различной толщины в растворах серной кислоты концентраций 53—70% по массе и в интервале температур 90—126°.

Кинетика деструкции изучалась по изменению среднечисленного молекулярного веса ПЭТФ, определяемого в *m*-крезоле при 25°. Скорость распада эфирных связей в полимере равна

$$W = dC_n/dt = k(C_n^0 - C_n)C_{H_2SO_4}C_{H_2O}, \quad (1)$$

где C_n^0 — начальная концентрация эфирных связей, C_n — концентрация распавшихся эфирных связей, $C_{H_2SO_4}$ и C_{H_2O} — соответственно концентрации серной кислоты и воды в полимере, k — константа скорости распада эфирных связей.

Концентрация катализатора — серной кислоты в полимере может быть найдена из уравнения

$$\partial C_{H_2SO_4} / \partial t = D_{H_2SO_4} \partial^2 C_{H_2SO_4} / \partial x^2, \quad (2)$$

где $D_{H_2SO_4}$ — коэффициент диффузии серной кислоты в ПЭТФ, x — координата диффузии. Серная кислота в ходе реакции не расходуется, так как ни эфирные связи в ПЭТФ, ни продукты реакции — терефталевая кислота и этиленгликоль в заметной степени в исследуемых растворах серной кислоты не протонизируются⁽¹⁾.

Вода расходуется при актах распада эфирных связей в ПЭТФ и концентрацию воды в полимере находим из уравнения

$$\partial C_{H_2O} / \partial t = D_{H_2O} \partial^2 C_{H_2O} / \partial x^2 - k(C_n^0 - C_n) \cdot C_{H_2SO_4} C_{H_2O}, \quad (3)$$

где D_{H_2O} — коэффициент диффузии воды в ПЭТФ. Для определения $D_{H_2SO_4}$ и D_{H_2O} были проведены следующие эксперименты. По привесу изучалась сорбция водных растворов серной кислоты в образцы ПЭТФ при температурах 25—80° и концентрациях до 46,3% H_2SO_4 , в условиях, когда практически не происходит деструкции ПЭТФ за время эксперимента. После установления сорбционного равновесия делались срезы толщиной 30—40 м с образцов, которые прокрашивались различными кислотными индикаторами и анализировались в счетчике β -излучения при использовании в качестве диффузата серной кислоты, меченной S^{35} . Таким образом, при контакте ПЭТФ с водными растворами серной кислоты диффузия воды в полимер происходит гораздо быстрее, чем серной кислоты. D_{H_2O} не зависит

от концентрации серной кислоты и изменяется с температурой по уравнению

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 4,5 \cdot 10^{-2} \exp \left(-\frac{10000 \pm 1000}{RT} \right).$$

Попытки определить $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ не дали положительных результатов из-за очень малой растворимости серной кислоты. Можно только констатировать, что $D_{\text{H}_2\text{SO}_4} \ll D_{\text{H}_2\text{O}}$. Таким образом, можно считать, что концентрация воды в ПЭТФ в течение экспериментов по деструкции является постоянной и равна растворимости воды в ПЭТФ $C_{\text{H}_2\text{O}}^0$, т. е. задача сводится только к решению уравнений (1) и (2). При решении этих уравнений были сделаны предположения: а) k и $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ сохраняются неизменными в течение

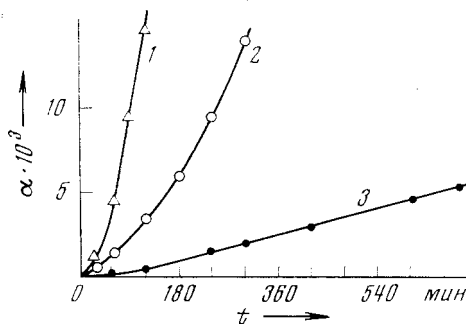


Рис. 1. Зависимость степени превращения ($\alpha = C_n / C_n^0$) от времени для процесса деструкции пленок ПЭТФ разной толщины в 53% H_2SO_4 при 116°C . 1 — 5 μ , 2 — 19, 3 — 80

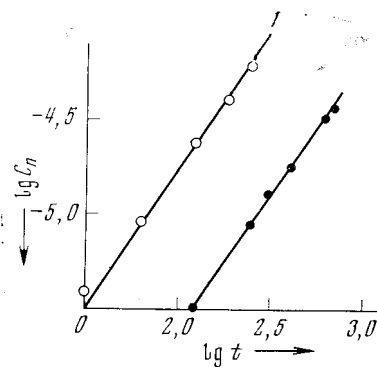


Рис. 2. Зависимость $\lg C_n$ от $\lg t$ для процесса деструкции пленок ПЭТФ разной толщины в 53% H_2SO_4 при 116°C . 1 — 19 μ , 2 — 80

ние эксперимента; б) реакция распада эфирных связей в ПЭТФ практически необратима; в) $C_n^0 - C_n \simeq C_n^0$, так как эксперименты по деструкции пленок ПЭТФ проводились до небольших степеней превращения ($< 0,02$).

Решение уравнений (1) и (2) можно представить в виде

$$C_n = k_{\text{эфф}} C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 t \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} [1 - \exp(2n+1)^2 y] \frac{1}{(2n+1)^4 y} \right\}, \quad (4)$$

где $k_{\text{эфф}} \simeq k C_{\text{H}_2\text{O}}^0$, $y = \pi^2 D_{\text{H}_2\text{SO}_4} / l^2$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0$ — растворимость серной кислоты в ПЭТФ, l — толщина пленки. Для очень тонких пленок $y \gg 1$ и

Т а б л и ц а 1

Зависимость произведения эффективной константы скорости и растворимости серной кислоты в пленках ПЭТФ от температуры и концентрации кислоты в растворе

$$k_{\text{эфф}} C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 \cdot 10^3 \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{г-экв} \cdot \text{см}^{-3}$$

[H_2SO_4] по массе, %	126°	116°	90°
53,0	4	1,7	0,3
60,0	8	3,7	0,7
70,0	17	8,0	1,6

П р и м е ч а н и е. Средняя ошибка при определении $k_{\text{эфф}} C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0$ составляет $\pm 10\%$.

$$C_n = k_{\text{эфф}} C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 t. \quad (5)$$

При $y < 1$

$$C_n = k_{\text{эфф}} C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 t \frac{8}{\pi^2} \varphi(y), \quad (6)$$

где $\varphi(y) = \sum_{n=0}^{\infty} [\exp - (2n+1)^2 y - 1 + (2n+1)^2] \frac{1}{(2n+1)^4 y}$. С помощью рас-

четов, проведенных на ЭВМ, была установлена связь

$$\varphi(y) = 0,5896 \sqrt{y}$$

и, таким образом,

$$C_n = \frac{4}{V\pi} k_{эфф} C_{H_2SO_4}^0 \frac{1}{l} D_{H_2SO_4}^{1/2} t^{3/2}. \quad (7)$$

На рис. 1 приведена зависимость степени превращения α от времени для процесса деструкции пленок ПЭТФ различной толщины в 53% H_2SO_4 при 116°. Для пленки толщиной 5 μ начиная с 30 мин. имеется линейная зависимость от времени t . Используя уравнение (5), находим произведение $k_{эфф} C_{H_2SO_4}^0$. Значение $D_{H_2SO_4}$ может быть определено из уравнения (7) (рис. 2). Средние значения $D_{H_2SO_4}$ при разных температурах приведены ниже:

Т-ра, °C	126	116	90
$D_{H_2SO_4} \cdot 10^{12}$, см ² /сек	7 ± 2	$4,5 \pm 1,5$	$1,5 \pm 0,5$

$D_{H_2SO_4}$ изменяется с температурой по уравнению

$$D_{H_2SO_4} = 2,9 \cdot 10^{-7} \exp \left(- \frac{12000 \pm 1000}{RT} \right).$$

В табл. 1 приведены произведения $k_{эфф} C_{H_2SO_4}^0$ при различных температурах и концентрациях серной кислоты в растворе.

Таким образом, процесс деструкции пленок ПЭТФ в водных растворах серной кислоты описывается уравнением

$$C_n = M_{H_2SO_4}^4 \exp(-20000/RT) t \times \\ \times \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[1 - \exp - (2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{l^2} 2,9 \cdot 10^{-7} \exp - \frac{12\,000}{RT} \right] \times \right. \\ \left. \times \frac{l^2}{(2n+1)^2 \pi^2 t 2,9 \cdot 10^{-7} \exp(-12\,000/RT)} \right\}, \quad (8)$$

которое позволяет количественно прогнозировать хемостойкость ПЭТФ в широком интервале температур, концентраций серной кислоты и времени. При выводе уравнения использовали эмпирическое соотношение $(k_{эфф} C_{H_2SO_4}^0)^0 = M_{H_2SO_4}^4$, где $M_{H_2SO_4}$ — молярная концентрация серной кислоты в растворе.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 X 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Современные проблемы физической органической химии, М., 1967, стр. 195.