

УДК 683.183.123

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

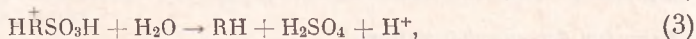
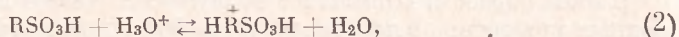
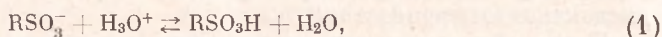
П. Е. ТУЛУПОВ, В. П. ГРЕБЕНЬ, А. М. БУТАЕВ

# О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ГИДРОЛИЗА СУЛЬФОГРУПП КАТИОНИТОВ

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 19 II 1973)

Длительность применения ионообменных смол при повышенной температуре определяется устойчивостью функциональных групп и макромолекулы. Для стиролдивинилбензольных катионитов гидролиз сульфогрупп является основным процессом, протекающим при их нагревании в воде до 200° (1). Механизм термического гидролиза сульфогрупп катионитов до сих пор в литературе не обсуждался. Подобно К. И. Сурковой с соавт. (2) мы представляем ионит как квазигомогенную систему, состоящую из функциональных групп, углеводородной матрицы и сорбированной воды.

При рассмотрении термического гидролиза сульфогрупп катионитов с позиций кислотного катализа и при учете известных данных по механизму гидролиза низкомолекулярных сульфокислот (3) можно предложить следующие стадии процесса:



Стадии (1), (2) и (4) быстрые. Стадия (3) процесса гидролиза сульфогрупп является лимитирующей и при нагревании катионита в большом избытке внешней воды практически необратимой (4).

Пренебрегая вкладом некатализируемого гидролиза сульфогрупп, скорость уменьшения обменной емкости в этом случае можно записать уравнением

$$-\frac{dC_{\text{RSO}_3^-}}{dt} = k_3 K_1 K_2 \cdot \frac{\gamma_{\text{RSO}_3^-} \cdot \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{\gamma_{\text{HRSO}_3\text{H}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^2} \cdot \frac{C_{\text{RSO}_3^-} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{C_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (5)$$

где  $C_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ,  $C_{\text{RSO}_3^-}$ ,  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  — концентрации, выраженные в мг-экв. или ммольях на 1 г матрицы,  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$ ,  $\gamma_{\text{RSO}_3^-}$ ,  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\gamma_{\text{HRSO}_3\text{H}}$  — коэффициенты активностей,  $K_1$  и  $K_2$  — константы равновесия реакций (1) и (2),  $k_3$  — константа скорости реакции (3).

Существенным отличием ионита от гомогенного раствора сульфокислоты является то, что серная кислота, выделившаяся в результате гидролиза сульфогрупп, практически целиком исключается из фазы смолы и процесс катализируется только ионами водорода оставшихся сульфогрупп. Поэтому  $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{RSO}_3^-} = E$ , где  $E$  — обменная емкость, мг-экв. на 1 г матрицы. Другая особенность предельно набухшего ионита состоит в том, что при отщеплении сульфогруппы из фазы смолы выталкивается упругими силами матрицы принадлежавшая им вода гидратных оболочек, поэтому отношение  $C_{\text{H}_2\text{O}} / C_{\text{H}_3\text{O}^+}$  равно числу гидратации функциональных групп  $n$ , ммольей  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 мг-экв. Отношение коэффициентов активности в ионите,

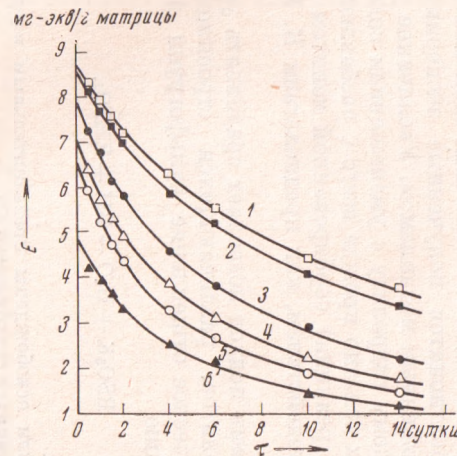


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика гидролиза сульфогрупп катионита КУ-2 с содержанием дивинилбензола 2 (1); 4 (2); 8 (3); 12 (4); 16 (5) и 24% (6) при 175° С. Точки — экспериментальные данные; кривые рассчитаны по уравнению (7)

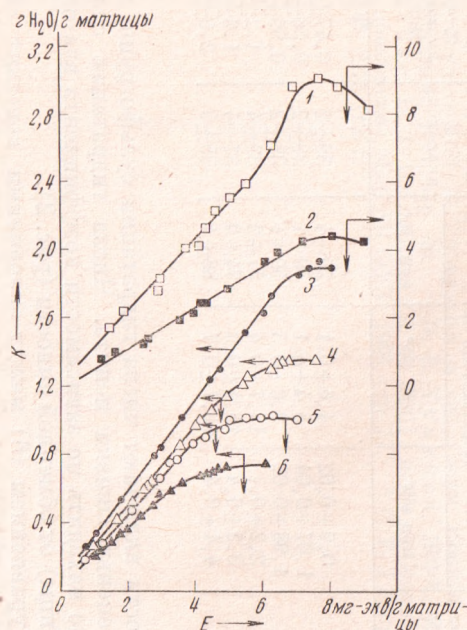


Рис. 2

Рис. 2. Изменение коэффициента влагоемкости ( $K$ ) катионита КУ-2 после нагревания в воде. Обозначения те же, что на рис. 1

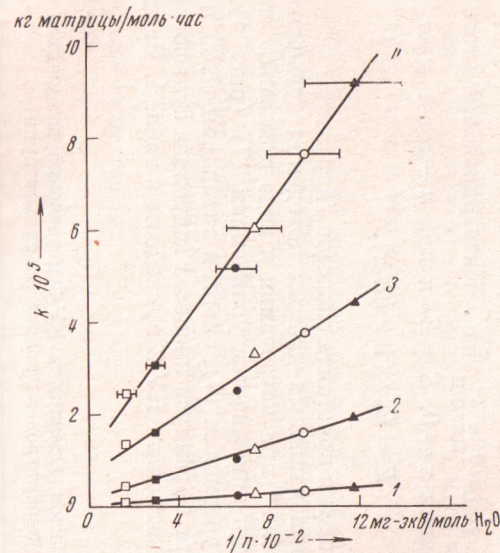


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость констант скорости ( $k$ ) от обратной величины чисел гидратации сульфогрупп ( $n$ ). 1 — 160; 2 — 175; 3 — 185; 4 — 195° С. Интервал изменения  $n$  в процессе опыта показан на зависимости 4. Обозначения образцов смол те же, что на рис. 1



как и в гомогенных условиях, принимается постоянным. С учетом изложенного уравнение (5) преобразуется в

$$-dE / d\tau = k'E^2 / n, \quad (6)$$

где  $k' = k_3 K_1 K_2 \gamma_{\text{RSO}_3^-} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} / \gamma_{\text{HRSO}_4\text{H}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ . Интегрирование этого уравнения при начальных условиях  $\tau = 0$ ,  $E = E_0$  и при  $n = \text{const}$  дает выражение

$$E = E_0 / (1 + kE_0\tau), \quad (7)$$

где  $k = k' / n$  — кажущаяся константа скорости гидролиза.

Обработка экспериментальных данных поведения сульфокатионитов с 2—24% дивинилбензола \* при нагревании в воде показала, что кинетика гидролиза сульфогрупп описывается уравнением (7) (рис. 1). Значения констант скорости в уравнении (7), энергии активации ( $\Delta U$ ) и предэкспонент ( $A_0$ ) в уравнении Аррениуса процесса гидролиза сульфогрупп стирол-дивинилбензольного катионита КУ-2 приведены в табл. 1. Найденные зна-

Таблица 1

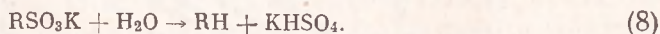
Свойства исходных образцов катионитов КУ-2 и значения кажущихся кинетических параметров гидролиза их сульфогрупп

Содержание ДВБ, %	$E_0$ , мг-экв. на 1 г матрицы	$K_0$ , г $\text{H}_2\text{O}$ на 1 г матрицы	Константы скорости гидролиза, $10^4$ кг матрицы/моль·час			$\Delta U$ ккал/моль	10 <sup>-15</sup> $A_0$ , кг матрицы/моль·час
			при 160°	при 175°	при 195°		
2	8,66	8,11	$0,9 \pm 0,02$	$4,6 \pm 0,1$	$25 \pm 4$	$39 \pm 2$	$0,47 \pm 0,04$
4	8,57	4,27	$1,07 \pm 0,04$	$5,4 \pm 0,1$	$30 \pm 1$	$39 \pm 2$	$0,56 \pm 0,04$
8	7,85	1,90	$1,98 \pm 0,02$	$9,6 \pm 0,3$	$50 \pm 1$	$38 \pm 2$	$0,99 \pm 0,06$
12	6,98	1,35	$2,2 \pm 0,1$	$12,7 \pm 0,4$	$57 \pm 2$	$38 \pm 4$	$1,2 \pm 0,2$
16	6,52	1,00	$3,2 \pm 0,4$	$16,1 \pm 0,3$	$74 \pm 3$	$37 \pm 4$	$1,6 \pm 0,2$
24	4,79	0,74	$4,4 \pm 0,4$	$19,7 \pm 0,7$	$86 \pm 4$	$35 \pm 3$	$2,0 \pm 0,3$

чения констант скорости включают числа гидратации сульфогрупп, которые определяются степенью сшивки ионита. Числа гидратации сульфогрупп в ионите можно находить по зависимости коэффициента влагоемкости ( $K$ , г  $\text{H}_2\text{O}$  / г матрицы) от обменной емкости (рис. 2).

В соответствии с уравнением (6) между значениями констант скоростей и усредненными величинами  $n$  в исследованном интервале изменений обменной емкости соблюдается линейная зависимость (рис. 3). Таким образом, для сульфокатионитов полученные экспериментальные данные согласуются с предложенным механизмом. Увеличение устойчивости сульфогрупп к термическому гидролизу с уменьшением содержания дивинилбензола в катионитах связано прежде всего с разбавлением ионов гидроксония (катализатора реакции) сорбированной ионитом водой, а не электростатическим взаимодействием, как предполагали К. М. Салдадзе с соавт. (6).

Предложенный нами подход позволяет сравнивать устойчивость к гидролизу гелевых ионитов, различающихся строением углеводородной матрицы. Гидролитическое отщепление сульфогрупп в солевых формах протекает по уравнению



\* Образцы смол были освобождены предварительным нагреванием в воде при 160° от легко гидролизующихся сульфогрупп (5).

В этом случае для опытов при рН 7 кинетическое уравнение уменьшения обменной емкости в дифференциальной форме запишется в виде

$$-dE/d\tau = kEC_{H_2O} = knE^2, \quad (9)$$

где  $C_{H_2O} = nE$  — концентрация воды в фазе ионита (<sup>7</sup>).

Из уравнения (9) следует, что увеличение чисел гидратации солевых форм сульфогрупп с уменьшением степени сшивки смолы будет приводить к линейному возрастанию значений кажущихся констант скорости их гидролиза.

Полученные зависимости констант скорости отщепления сульфогрупп от чисел гидратации (характеризующих степень разбавления ионов-катализаторов сорбированной водой) имеют общий характер и справедливы для других типов функциональных групп и сред, включая органические.

Авторы выражают благодарность М. И. Виннику, А. И. Гельбштейну, Б. П. Брунсу и Г. С. Либинсону за полезное обсуждение результатов работы.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
1 III 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Г. Полянский, П. Е. Тулупов, Усп. хим., **40**, 2267 (1971). <sup>2</sup> К. И. Суркова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, ДАН, **160**, 402 (1965). <sup>3</sup> Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, М., 1955, стр. 326. <sup>4</sup> А. М. Бутаев, П. Е. Тулупов и др., Сборн. Ионный обмен и хроматография, ч. II, Воронеж, 1971, стр. 46. <sup>5</sup> П. Е. Тулупов, ЖФХ, **45**, 1205 (1971). <sup>6</sup> К. М. Салдадзе, Н. Г. Полянский, А. Б. Пашков, Сборн. Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, 1960, стр. 77. <sup>7</sup> П. Е. Тулупов, В. П. Гребень, ЖФХ, **45**, 2275 (1971).