

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

1963

№ 8

УДК 541.64+678.746

СУСПЕНЗИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ ТЕЛОГЕНА

Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, Ф. А. Наумова

Метод сусpenзионной сополимеризации стирола с дивинилбензолом нашел широкое практическое применение в производстве ионитов. Получаемые таким способом сферические гранулы сополимера подвергают химическим превращениям с целью присоединения к фенильным группам сополимера ионогенных групп в условиях, предупреждающих разрушение гранул. Дивинилбензол, применяемый в производстве сополимера, представляет собой продукт дегидрирования диэтилбензола. Содержание дивинилбензола в нем составляет 60%, n_D^{20} 1,554 и т. кип. 86—88°/6 мм. Изменением соотношения стирола и дивинилбензола удается в известном пределе регулировать сетчатость сополимера, что внешне проявляется в изменении набухаемости. Ниже приведены данные, иллюстрирующие изменение степени набухания сополимера стирола и дивинилбензола, получаемого сусpenзионным методом в присутствии перекиси бензоила (2%), и степени его сульфирования в зависимости от содержания дивинилбензола в исходной смеси мономеров:

Содержание дивинилбензола, %	2	3	4	6	8
Набухаемость, %:					
в бензole	280	240	200	180	140
в дихлорэтане	320	180	140	120	100
Степень сульфирования, %:					
сухого сополимера	21—27	18—22	28—24	19—22	17—21
сополимера, набухающего в дихлорэтане	80—87	80—87	78—83	78—84	66—69

Сульфирование проводили олеумом 5%-ной концентрации при соотношении по весу к сополимеру 4 : 1 и температуре 80—90° в течение 4 час. Катализатором служил треххлористый алюминий, веденный в количестве 1% от веса сополимера.

Сульфирование сухого сополимера затрагивает преимущественно поверхность слой гранул, вне зависимости от степени сшивки сополимера и сопровождается отслаиванием тонких чешуек сульфицированного сополимера. Однако часть реагента все же проникает внутрь гранул и вступает в реакцию с фенильными группами сополимера, расположеннымими в глубинных слоях. Количество реагента, проникающего в глубь сополимера, не зависит от частоты сетки в исследованных пределах содержания звеньев дивинилбензола. В то же время сульфирование сополимера, предварительно выдержанного в растворителе, вызывающем его набухание, в частности в дихлорэтане, приводит к резкому возрастанию степени химического превращения сополимера и способствует равномерному распределению сульфогрупп в гранулах.

Существенным отличием является и то обстоятельство, что степень сульфирования гранул, предварительно набухших в растворителе, зависит от степени набухания сополимеров, т. е. от его сетчатости.

Приведенные наблюдения подтверждались многократными опытами. Это заставило нас предположить, что проникновение серной кислоты в глубь гранул сополимера осуществляется в результате диффузии ее как в каналах, возникающих между поперечными связями сетчатого сополимера после увеличения их диаметра с помощью растворителя, так и в дефектах сетки, возникающих преимущественно вследствие обрыва роста ее продольных нитей.

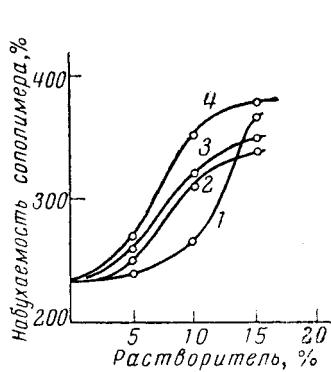


Рис. 1

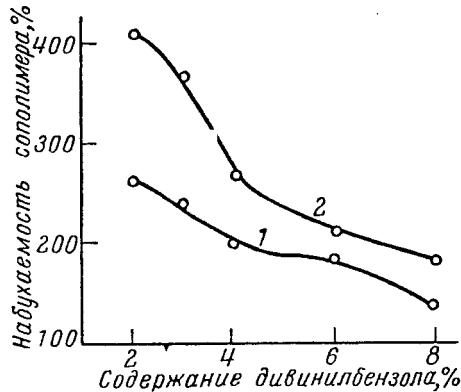


Рис. 2

Рис. 1. Изменение степени набухания сополимера стирола и дивинилбензола (3%) в зависимости от типа и количества растворителя в исходной смеси:

1 — диэтилбензол; 2 — толуол; 3 — этилбензол; 4 — ССl₄.

Рис. 2. Зависимость степени набухания сополимера от содержания дивинилбензола в исходной смеси мономеров:

1 — сополимер получен без растворителя; 2 — сополимер получен в присутствии 10% четыреххлористого углерода

Количество дефектов в сетке сополимера, получаемого в одинаковых условиях, очевидно мало зависит от колебания в содержании дивинилбензола в исходной смеси, а размеры их достаточно велики, чтобы допустить диффузию серной кислоты в глубь гранул сополимера и без предварительного набухания его в растворителе.

Необходимость предварительного выдерживания гранул сополимера в дихлорэтане вызывает существенные технологические затруднения в производстве сульфокатионитов. Поэтому нами были проведены исследования, направленные на нахождение условий супензионной сополимеризации стирола и дивинилбензола, позволяющих регулировать количество дефектов в сетчатой структуре сополимера, а следовательно, и проницаемость его для реагентов, в частности для серной кислоты.

Нахождение подобных способов сополимеризации должно не только облегчить процессы химических превращений в гранулах сополимера, но и придать им высокую и легко регулируемую «внутриакромолекулярную пористость», создавая несравнимо более благоприятные условия для реакции ионного обмена. Применительно к сульфокатионитам повышение «внутриакромолекулярной пористости» необходимо для обеспечения сорбции крупных органических ионов. Для анионитов, а тем более для комплексообразующих ионитов создание гранул с высокой «внутриакромолекулярной пористостью» дало бы возможность в значительной мере повысить кинетические характеристики ионного обмена, обеспечивая этим возможность их практического использования в хроматографических процессах.

Предположив, что такие дефекты преимущественно возникают вследствие обрыва в продольных нитях макромолекулярной сетки, мы сочли

целесообразным создать условия более частой передачи цепи в процессе сусpenзионной сополимеризации, добавив в смесь мономеров растворители, обычно используемые в телогенной полимеризации стирола.

Как известно, полимеризация в присутствии телогенов до настоящего времени осуществлялась лишь применительно к процессам, направленным на регулирование длины цепи линейных полимеров, поэтому нам представлялось, что проверка влияния телогенов на реакции образования

сетчатых сополимеров представляет несомненный интерес и с теоретической точки зрения.

Сусpenзионную сополимеризацию проводили в 0,5%-ном водном растворе спирта при соотношении раствора поливинилового спирта к смеси мономеров стирол — дивинилбензол 6 : 1, температуре 75—80° и длительности процесса 5—8 час. при скорости перемешивания 300 об/мин. Смесь мономе-

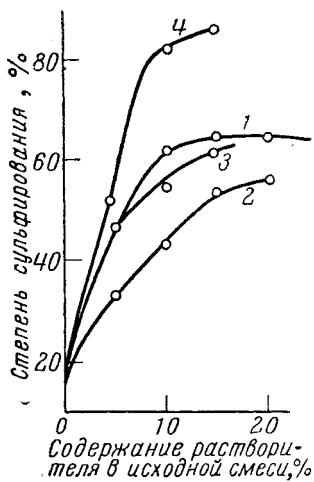


Рис. 3

Рис. 3. Степень сульфирования сополимера в зависимости от типа растворителя, в присутствии которого проведена сополимеризация, и его содержания в исходной смеси:

1 — диэтилбензол; 2 — толуол; 3 — этилбензол; 4 — CCl₄

Рис. 4. Степень сульфирования сополимера, полученного в присутствии 10% CCl₄ в зависимости от содержания звеньев дивинилбензола в нем



Рис. 4

ров, предварительно очищенных от ингибитора, содержала 2% перекиси бензоила и различное количество (от 5 до 25%) телогенов. В качестве телогенов были применены четыреххлористый углерод, толуол, монометилбензол, диэтилбензол. Гранулы сополимера отмывали и сушили при 100—120° до постоянного веса.

Зависимость степени набухания в бензole сополимера, содержащего 3% дивинилбензола, от применяемого телогена в процессе сополимеризации и его количества, иллюстрируется рис. 1. Во всех случаях гранулы сополимера сохраняют сферическую форму, но скорость сополимеризации понижается с повышением содержания телогена в исходной смеси (исключение составляет четыреххлористый углерод). Степень набухания сополимеров, получаемых даже в присутствии малого количества телогена, выше набухаемости сополимера, полученного без него, и заметно возрастает с повышением содержания телогена в исходной смеси. Влияние малых доз телогена на степень разрыхленности макромолекул сополимера несколько различна в зависимости от выбора телогена. В наибольшей степени этот эффект проявляется в присутствии четыреххлористого углерода, в наименьшей — в присутствии толуола и этилбензола.

Степень проницаемости сульфокатионита для ионов различных размеров обычно регулируют изменением соотношения стирола и дивинилбензола в исходной смеси. Этот прием некоторого модулирования свойств сульфокатионита желательно было бы сохранить и в случае сополимеризации, проводимой в присутствии телогена. На рис. 2 приведены реуль-

таты определения степени набухания в бензоле сополимера, полученного в присутствии 10%-ного количества четыреххлористого углерода, но при различном количестве дивинилбензола. На том же рисунке приведена аналогичная зависимость для сополимера, полученного без телогена.

Сопоставления показывают, что сополимеры, получаемые в присутствии телогена, имеют более высокую степень набухания, но она столь же монотонно снижается с повышением содержания звеньев дивинилбензола, как и в сополимерах, получаемых без телогена.

На рис. 3 приведены результаты сульфирования гранул сополимеров, содержащих 3% звеньев дивинилбензола, но полученных в присутствии различного количества телогена (от 5 до 20%). Они указывают на резкое возрастание проницаемости сетчатого сополимера для серной кислоты, что позволило в 4—4,5 раза увеличить степень сульфирования, приблизив ее (особенно в случае CCl_4) к степени сульфирования, достигаемой в гранулах, предварительно набухших в избытке дихлорэтана. Степень сульфирования сравнительно мало изменяется и с повышением содержания звеньев дивинилбензола в сополимере, что установлено на примере сульфирования образцов сополимера, синтезированных в присутствии 10% четыреххлористого углерода, но с различным количеством дивинилбензола (рис. 4).

Большая разрыхленность структуры сополимера, полученного в присутствии телогена, по сравнению с обычным сополимером проявляется и в более высокой набухаемости в воде продуктов их сульфирования (280—320%, вместо 80—140%, при содержании дивинилбензола, равном 3%).

Сополимеры, отличающиеся высокой «внутриакромолекулярной пористостью», сохраняют эту структуру и после окончания химических превращений их в ионите. На это указывают результаты определения скорости установления ионообменного равновесия, которые применительно к анионитам имеют величину, в 3,5 раза превышающую скорость установления равновесия в случае анионитов, полученных без телогена. Таким образом, предлагаемый метод является одним из возможных способов создания «пористых ионитов».

Выводы

1. Установлена возможность изменения структуры сетчатого сополимера стирола и дивинилбензола проведением суспензионной сополимеризации в присутствии телогена.

2. Сополимеры стирола и дивинилбензола, полученные в присутствии телогена, отличаются «внутриакромолекулярной пористостью», что позволяет достигнуть высоких степеней их химических превращений в иониты, отличающиеся большей проницаемостью для крупных органических ионов и большей скоростью установления ионообменного равновесия по сравнению с обычными ионитами.

SUSPENSION COPOLYMERIZATION OF STYRENE WITH DIVINYLBENZENE IN THE PRESENCE OF A TELOGEN

E. B. Trostyanskaya, A. S. Tevlina, F. A. Naumova

Summary

Suspension copolymerization of styrene with divinylbenzene is widely used in the manufacture of ion exchangers. In order to obtain sulfonated cation exchangers with a high degree of sulfonation it is necessary to bring about preliminary swelling of the copolymer granules in dichloroethane to make them more permeable to sulfuric acid. It has been found that the permeabilities can be augmented and the number of defects in crystal structure increased by increasing the number of ruptures in the longitudinal fi-

bers. These structural changes in the polymer have been achieved by carrying out the suspension copolymerization in the presence of 10—15% of a telogen participating in the chain transfer reaction (for instance CCl_4). Copolymers of high intramacromolecular porosity retain their structure also after completion of their chemical conversion into ion exchangers. This made it possible to prepare high capacity sulfonated cation exchangers without the preliminary dichloroethane treatment of the initial copolymer. The rate of establishment of ion exchange equilibrium in these resins is about 3—5 fold that for anion exchangers prepared without telogens. This method can therefore be regarded as a possible means for manufacturing «porous ion exchangers».