

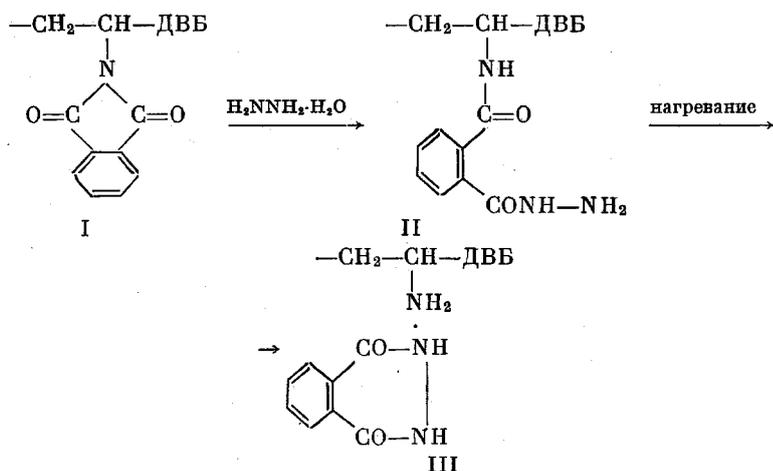
УДК 541.64 + 678.745

СИНТЕЗ СЛАБООСНОВНЫХ АНИОНИТОВ
НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНЛАМИНА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА *

И. Скондак, А. Ф. Николаев

Известны промышленные отечественные слабоосновные аниониты (АН-1, АН-2ф, ЭДЭ-10п, ММГ-1 и Н-О) с обменной емкостью 2,4—10,2 мг-экв/г [1] и зарубежные (амберлит IR-4В, амберлит IR-45, дауэкс-3, дуолит А-14, дуолит А-7, деацитит, нальцит WBR) с обменной емкостью 5,2—9,1 мг-экв/г сухой смолы [2]. Но большая часть выпускаемых промышленностью анионитов имеет невысокую обменную емкость, в пределах 2,4—7,0 мг-экв/г. В литературе описаны аниониты, полученные аминированием поливинилхлорида аммиаком [3] или первичными и вторичными аминами [4—6]. Все они содержат незамещенные атомы хлора.

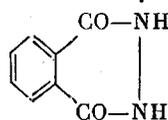
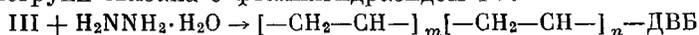
В настоящей статье описываются слабоосновные аниониты на основе сополимеров виниламина и дивинилбензола, обладающие высокой обменной емкостью (10,6—14,75 мг-экв/г). Получение их осуществлялось обработкой бисерного сополимера N-винилфталимида и дивинилбензола (I) гидразингидратом по методу Рейнольдса и Кениона [7]. Протекающие реакции аминоллиза, сопровождающиеся образованием на первой стадии реакции моногидразида сополимера N-винилфталамидной кислоты и дивинилбензола (II) и на второй стадии фталилгидразидной соли сополимера виниламина и дивинилбензола (III), можно изобразить следующим образом:



где ДВБ — остаток дивинилбензола.

* 3-е сообщение из серии «Поливиниламин и его производные».

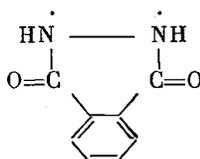
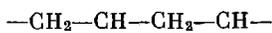
Нами было установлено, что гидразингидрат, взятый в избытке, связывает значительную часть фталилгидразида в виде соли, что приводит к образованию сополимера виниламина и дивинилбензола, у которого только часть аминогрупп связана с фталилгидразидом IV:



IV

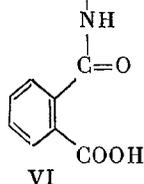
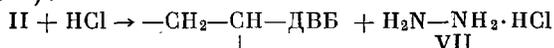
Чем больше избыток гидразингидрата в реакционной смеси, тем выше содержание азота в полученном сополимере IV и ниже, содержание связанного фталилгидразида.

Рейнольдс и Кенион [7] для сольволиза поливинилфталимида применяли сравнительно небольшой избыток гидразингидрата (~5 молей) и при этом получали фталилгидразидную соль поливиниламина V следующего строения:

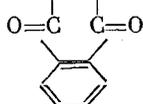
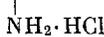
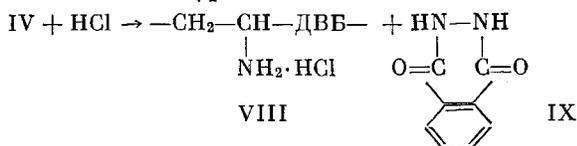


V

При нагревании сополимеров II и IV с концентрированной соляной кислотой происходит образование сополимера N-винилфталамидной кислоты и ДВБ (VI) и солянокислой соли сополимера виниламина и ДВБ (VIII). При этом выделяются солянокислая соль гидразина (VII) и фталилгидразид (I=):

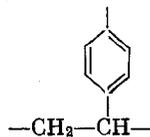
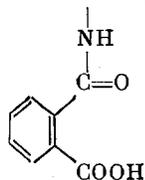
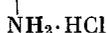
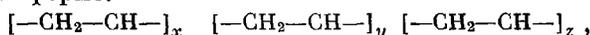


VI



IX

Гидролиз сополимера VI соляной кислотой до сополимера VIII в принятых условиях реакции протекает с трудом и поэтому получаемые аниониты с учетом образования сополимеров VI и VIII имеют следующее строение в Cl⁻ форме:



где x — количество ионогенных аминокислотосодержащих элементарных звеньев, y — количество ионогенных карбоксилсодержащих звеньев, z — количество неионогенных звеньев ДВБ.

В зависимости от условий аминолиза сополимеров I и содержания в них ДВБ получают аниониты, содержащие элементарные звенья в следующих количествах (в мол. %): $x = 84-97$; $y = 0,6-6$; $z = 3-10$.

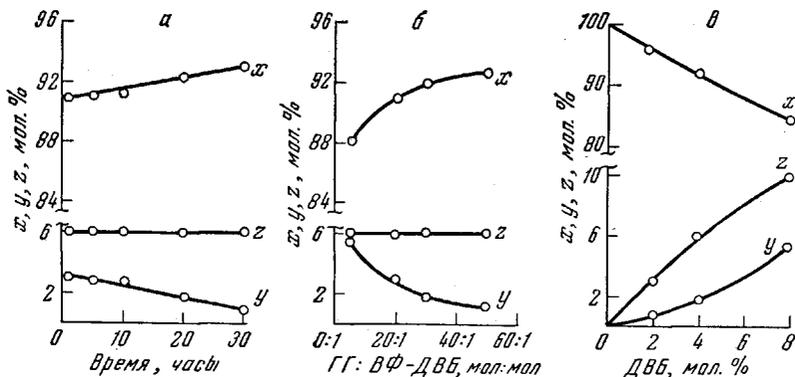


Рис. 1. Зависимость величин x , y , z в анионите: а — от продолжительности аминолиза сополимера I, содержащего 6 мол. % ДВБ, избытком гидразингидрата 20 молей по отношению к сополимеру; б — от содержания гидразингидрата (ГГ) в реакционной смеси в течение первого часа реакции; в — от содержания ДВБ в реакционной смеси при сополимеризации его с N-винилфталимидом

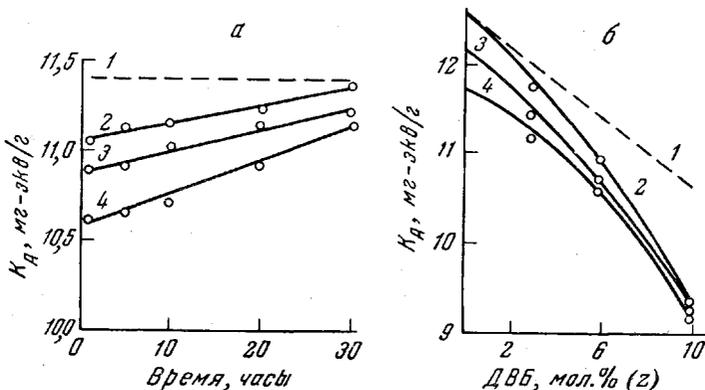


Рис. 2. Зависимость общей обменной емкости K_A анионитов: а — от продолжительности реакции аминолиза сополимера, содержащего 6 мол. % ДВБ: 1 — теоретическая кривая, 2 — избыток гидразингидрата 50 молей, 3 — то же, 30 молей, 4 — то же, 20 молей; б — от содержания ДВБ в сополимере (от величины z): 1 — теоретическая кривая, 2 — продолжительность аминолиза 20 час., 3 — то же, 10 час., 4 — то же, 1 час

Вычисление величины x , y и z для каждого 100 звеньев сополимера производили обобщенным методом [8, 9]. Величина x была найдена из содержания «активного» (аминного) азота (N_a), т. е. из обменной емкости K_A ; величина y — из содержания «неактивного» (амидного) азота (N_n), а величина z — как разница между полным содержанием элементарных звеньев и суммой звеньев x и y . Для расчетов были использованы следующие уравнения:

$$g_x + g_y + g_z = 100 \quad (1)$$

$$g_x = n_x \cdot M_x \quad (2)$$

Условия аминоллиза сополимеров N-винилфталимида и дивинилбензола и свойства анионитов

Молярное соотношение гидразин-гидрат : сополимер I	Время аминоллиза, часы	Содержание азота, %			Обменная емкость, мг-экв/г		Значения величин			Степень осуществления реакции, α	Тип анионита
		N _a	N _H	N	K _A	% от теоретич.	γ_x	ν	z		
2 мол. % Д В Б											
20 : 1	1	15,68	0,46	16,14	11,20	93,56	94,20	2,77	3,03	0,971	A-ПВА-X2-112Б
20 : 1	5	15,82	0,40	16,22	11,30	94,40	94,57	2,40	3,03	0,974	A-ПВА-X2-113Б
20 : 1	10	16,03	0,31	16,34	11,45	95,65	95,13	1,84	3,03	0,980	A-ПВА-X2-114Б
20 : 1	20	16,45	0,13	16,58	11,75	98,16	96,21	0,77	3,02	0,991	A-ПВА-X2-117Б
4 мол. % Д В Б											
20 : 1	1	14,84	0,49	15,33	10,60	93,06	91,02	3,00	5,98	0,968	A-ПВА-X4-106Б
20 : 1	5	14,91	0,46	15,37	10,65	93,50	91,22	2,80	5,98	0,970	A-ПВА-X4-106Б
20 : 1	10	14,98	0,43	15,41	10,70	93,97	91,48	2,62	5,90	0,973	A-ПВА-X4-107Б
20 : 1	20	15,28	0,30	15,58	10,92	95,87	92,22	1,80	5,98	0,981	A-ПВА-X4-109Б
30 : 1	20	15,58	0,16	15,74	11,13	97,70	93,11	0,95	5,94	0,990	A-ПВА-X4-111Б
50 : 1	20	15,70	0,11	15,81	11,22	98,50	93,39	0,64	5,97	0,993	A-ПВА-X4-112Б
8 мол. % Д В Б											
20 : 1	1	12,88	0,92	13,80	9,20	86,46	83,96	6,01	10,03	0,932	A-ПВА-X8-92Б
20 : 1	5	12,88	0,92	13,80	9,20	86,46	83,96	6,01	10,03	0,932	A-ПВА-X8-92Б
20 : 1	10	12,90	0,70	13,82	9,22	86,65	84,20	5,80	10,00	0,934	A-ПВА-X8-92Б
20 : 1	20	13,09	0,83	13,92	9,35	87,87	84,64	5,36	10,00	0,940	A-ПВА-X8-93Б

$$g_y = n_y \cdot M_y \quad (3)$$

$$g_z = n_z \cdot M_z \quad (4)$$

$$n_x = \% N_A / 14 = K_A / 10 \quad (5)$$

$$n_y = \% N_H / 14 \quad (6)$$

$$x = 100 \cdot n_x / (n_x + n_y + n_z) \quad (7)$$

$$y = 100 \cdot n_y / (n_x + n_y + n_z) \quad (8)$$

$$z = 100 \cdot n_z / (n_x + n_y + n_z), \quad (9)$$

где g_x, g_y, g_z — содержание элементарных звеньев в сополимере, вес. %; n_x, n_y, n_z — молярное содержание элементарных звеньев в 100 г сополимера; M_x, M_y, M_z — молекулярный вес элементарных звеньев сополимера; x, y, z — содержание элементарных звеньев в сополимере, мол. %.

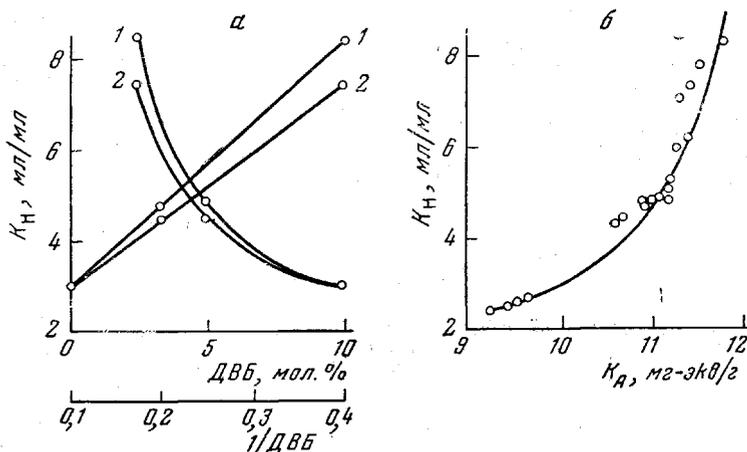


Рис. 3. Зависимость коэффициента набухания (K_H) анионитов:
а — от содержания ДВБ в сополимере:

1 — продолжительность аминотлиза 20 час., 2 — то же, 1 час;
б — от общей обменной емкости K_A

Сначала рассчитывают g_x и g_y по уравнениям (2) и (3), затем находят g_z из уравнения (1) и определяют n_z из уравнения (4). Найденные значения подставляют в уравнения (7) — (9) для нахождения величин x, y и z .

В зависимости от условий синтеза изменяются строение анионитов и их основные свойства: обменная емкость, K_A , коэффициент набухания K_H и содержание «активного» азота.

Величина x достигает почти максимального значения в течение первого часа реакции, а затем, с увеличением продолжительности нагревания, незначительно возрастает (рис. 1, а). Это означает, что аминотлиз сополимеров I гидразингидратом протекает очень быстро (за первый час — на 91—93%). Значительное увеличение времени реакции (до 30 час.) незначительно увеличивает степень аминотлиза (на 2—3%). Данные рис. 1, б показывают, что степень аминотлиза возрастает с повышением избытка гидразингидрата в реакционной смеси.

Увеличение содержания ДВБ в реакционной смеси, а следовательно, и в сополимере, приводит к уменьшению скорости реакции аминотлиза и получению анионита, величина x в котором понижена (рис. 1, в). Полученные нами величины $x = 88—96$ (см. таблицу) соответствуют степени осуществления реакции $\alpha = 0,9—1$ ($\alpha = x / x + y$ или $\alpha = x / 100 - z$).

Большая степень осуществления реакции аминолита может быть достигнута после того, как из реакционной смеси будет удален побочный продукт реакции (фталилгидразидная соль гидразина). При этом появляется большая вероятность протекания реакции в набухших гранулах сополимера.

Величина y определяется неполной реакцией аминолита: она уменьшается с увеличением времени реакции и понижением содержания ДВВ (рис. 1, a — e). Величины y для различных типов анионитов колеблются в пределах 0,6—6,0 (см. таблицу).

Величина z зависит от содержания ДВВ в сополимере и для одного и того же сополимера не изменяется в зависимости от условий проведения реакции аминолита.

Общая обменная емкость K_A возрастает с увеличением продолжительности реакции, ростом соотношения гидразингидрат: сополимер I и уменьшением содержания ДВВ в сополимере (рис. 2, a и b). Общая обменная емкость, определенная по методу Штабберга [10] и Дима [11], имеет значения $K_A \approx 10,6$ — $11,75$ мг-экв/г, что составляет 93—99% теоретической емкости сополимеров виниламина и ДВВ (таблица).

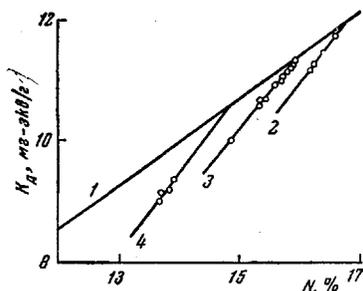


Рис. 4. Зависимость обменной емкости анионитов от содержания в них азота: 1 — теоретическая кривая; 2 — кривая для анионитов, полученных при содержании в исходной смеси 2% ДВВ; 3 — то же, 4%; 4 — то же, 8%

Коэффициент набухания K_H объемный повышается с увеличением продолжительности реакции аминолита, ростом соотношения гидразингидрат: сополимер I и уменьшается с увеличением содержания ДВВ в сополимере (рис. 3, a), т. е. K_H пропорционален обменной емкости K_A и обратно пропорционален содержанию ДВВ в сополимере (рис. 3, b).

Общее содержание азота в сополимерах (анионитах) определяли по методу Дюма. Содержание «активного» азота, соответствующее первичным аминогруппам, находили по обменной емкости из уравнения Пеппера [12]: $\% N_a = 14K_A / 10$, а содержание «неактивного» азота, соответствующее амидным группам, определено по разности $\% N_n = \% N - \% N_a$.

На рис. 4 показана зависимость обменной емкости от содержания азота в анионите. Прямая, проведенная сплошной линией, является теоретической, описываемой уравнением Пеппера [12, 13]:

$$K_A = 0,7142 \cdot \% N.$$

Кривые, построенные по экспериментальным данным, в целом не соответствуют теоретической кривой, но отдельные экспериментальные точки находятся тем ближе к теоретической кривой, чем более глубоко проведен аминолит сополимера I, т. е. чем меньше в анионите содержание элементарных звеньев y . В случае отсутствия в анионите звеньев y $\% N = \% N_a \cdot K_A$ равна теоретической обменной емкости.

Содержание хлора, определенное в некоторых анионитах в Cl^- форме, оказалось равным теоретическому содержанию, вычисленному по уравнению: $\% Cl = 35,5 \cdot K_A / 10$.

Для обозначения анионитов была принята методика, учитывающая состав сополимера и величину его обменной емкости. Например, А-ПВА-Х4-110Б (таблица), где А — анионит, ПВА — поливиниламин, Х4 — содержание дивинилбензола, взятого в реакцию (4%), 110 — величина обменной емкости, увеличенная в 10 раз и Б — указание на бисерную форму анионита.

Выводы

1. Синтезированы слабоосновные аниониты с высокой обменной емкостью (10,6—11,75 мг-экв/г) на основе сополимеров виниламина и дивинилбензола аминолизом гидразингидратом и гидролизом соляной кислотой бисерных сополимеров N-винилфталимида и дивинилбензола.

2. Установлено, что строение анионитов, их обменная емкость, коэффициент набухания и содержание «активного» азота определяются условиями синтеза.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
14 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Шитов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
2. Ионообменная технология, под ред. Ф. Находка и Д. Шуберта, Metallurgizdat, М., 1959.
3. И. Ф. Попов, А. Б. Пашков, Авт. свид. СССР, 114943, 1958; Chem. Abstrs., **53**, 12528, 1959.
4. А. Б. Пашков, М. В. Виткин, Авт. свид. СССР, 113684, 1958; Chem. Abstrs., **53**, 3543, 1959.
5. Англ. пат. 697503, 1953; Chem. Abstrs., **48**, 6052, 1954.
6. Z. Wolkober, M. Laczko, Plaste und Kautschuk, **9**, 169, 1962.
7. D. D. Reynolds, W. O. Kenion, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 911, 1947.
8. I. Scodac, M. Dima, Studii si cercetări stiint., Iasi, **13**, 205, 1962.
9. I. Scodac, M. Dima, Studii si cercetări stiint., Iasi, **13**, 217, 1962.
10. Ю. Штамберг, Ф. Юрачка, Ж. прикл. химии, **35**, 2295, 1962.
11. M. Dima, M. Mavrodin, Studii si cercetări stiint., Iasi, **10**, 55, 1959.
12. K. W. Pepper, H. M. Paisley, M. A. Young, J. Chem. Soc., 1954, 4097.
13. M. Dima, I. Scodac, Studii si cercetări stiint., Iasi, **13**, 191, 1962.

SYNTHESIS OF WEAKLY BASIC ANION EXCHANGERS BASED ON VINYLAMINE — DIVINYLBENZENE COPOLYMERS

I. Scodac, A. F. Nikolaev

Summary

Weakly basic anion exchangers of high exchange capacity ranging from 10.6 to 11.75 mg. eq/g based on vinylamine — divinylbenzene copolymers have been synthesized by ammonolysis of hydrazine-hydrate and hydrolysis of N-phthalimide — divinylbenzene bead copolymers. For anion exchangers containing 3.6 and 10 mole% divinyl benzene the over-all exchange capacity and swelling coefficient have been determined and the composition has been calculated from the «active» (amine) and «non-active» (amide) nitrogen contents.