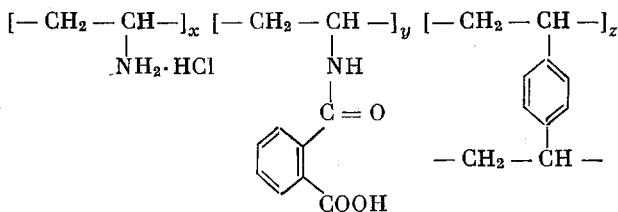


УДК 678.01 : 54 + 678.745

НЕКОТОРЫЕ УРАВНЕНИЯ, СВЯЗЫВАЮЩИЕ СВОЙСТВА
АНИОННОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАМИНА
И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА С ИХ СТРОЕНИЕМ **И. Скондак, А. Ф. Николаев*

Ранее [1] нами описан синтез слабоосновных анионитов, имеющих следующее строение в Cl-форме:



В настоящей статье выводятся уравнения, связывающие строение анионитов на основе сополимеров виниламина и дивинилбензола (ДВБ) с рядом их свойств.

Соотношения между строением анионитов и обменной емкостью K_A . В предыдущей работе [2] выведено общее теоретическое уравнение, связывающее обменную емкость полиэлектролитов с количеством элементарных звеньев x, y, z, \dots , их молекулярным весом M_x, M_y, M_z, \dots и числом эквивалентов ϵ , имеющее вид:

$$K = \Sigma K_x = 10^3 \Sigma \epsilon_x \cdot x / \psi, \quad (1)$$

где $x = x, y, z, \dots$ — число ионогенных элементарных звеньев (мол. %); $\psi = xM_x + yM_y + zM_z + \dots$.

Для анионитов, где ионогенная аминогруппа выражена звеном x , а также для $\epsilon_x = 1$ общее уравнение (1) принимает следующий частный вид:

$$K = K_x = K_A = 10^3 x / (xM_x + yM_y + zM_z). \quad (2)$$

Зная строение анионитов, т. е. тип и количество элементарных звеньев x, y, z , по уравнению (2) можно вычислить обменную емкость K_A . Полученные значения приведены в табл. 1.

Экспериментальные данные показывают, что между количеством элементарных звеньев x и общей обменной емкостью K_A существует прямая зависимость, выражаемая уравнениями (3) — (5), характерными для

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

Таблица 1

Строение и общая обменная ёмкость анионитов на основе сополимеров виниламина и ДВБ

Тип анионита	Содержание элементарных звеньев, мол. %			Обменная ёмкость K_A , мг-экв/г		Содержание N, %
	x	y	z	найдено	вычислено *	
А-ПВА-X2-112Б	94,20	2,77	3,03	11,20	11,20	16,14
А-ПВА-X2-113Б	94,57	2,40	3,03	11,30	11,30	16,32
А-ПВА-X2-114Б	95,13	1,84	3,03	11,45	11,45	16,33
А-ПВА-X2-117Б	96,21	0,77	3,02	11,75	11,75	16,58
А-ПВА-X4-106Б	91,02	3,00	5,98	10,60	10,61	15,33
А-ПВА-X4-106Б	91,22	2,80	5,98	10,65	10,66	15,37
А-ПВА-X4-107Б	91,48	2,62	5,90	10,70	10,72	15,41
А-ПВА-X4-111Б	93,11	0,95	5,94	11,13	11,16	15,74
А-ПВА-X8-92Б	83,96	6,01	10,03	9,20	9,20	13,80
А-ПВА-X8-92Б	83,96	6,01	10,03	9,20	9,20	13,80
А-ПВА-X8-93Б	84,64	5,36	10,00	9,35	9,35	13,92

* По уравнению (2).

сополимеров, соответственно полученных в присутствии 2,4 и 8 мол. % ДВБ (рис. 1, б [1]):

$$K_A = 0,2705x - 14,27 \quad (3)$$

$$K_A = 0,2537x - 12,46 \quad (4)$$

$$K_A = 0,2210x - 9,32 \quad (5)$$

или в общем виде:

$$K_A = f(x). \quad (6)$$

Установлено, что обменная ёмкость K_A и номинальное (исходное) содержание ДВБ связаны уравнением (7), пригодным для анионитов, полученных только в определенных условиях (когда продолжительность аминолиза — 20 час. и отношение гидразингидрата к сополимеру N-винилфталимида и ДВБ (ГГ : ВФ-ДВБ) равно 20 : 1):

$$K_A = 12,57 - 0,404 \% \text{ ДВБ} \quad (7)$$

или в общем виде:

$$K_A = f(\% \text{ ДВБ}). \quad (8)$$

В зависимости от условий синтеза и содержания ДВБ в сополимере получены аниониты с обменной ёмкостью K_A в пределах 10,6—11,75 мг-экв/г [1], что составляет приблизительно 93—99 % от теоретической обменной ёмкости, которая может быть найдена по уравнению (2) для случаев $y = 0$ и $z = 3, 6$ и 10.

Соотношения между строением анионитов и коэффициентом набухания K_n . Коэффициент набухания K_n пропорционален содержанию ионогенных звеньев x (рис. 3 [1]) и обратно пропорционален содержанию неионогенных звеньев z (рис. 2 [1]).

Между коэффициентом набухания K_n и числом звеньев x имеется зависимость:

$$K_n = (115 - 0,8x) / (100 - x) \quad (9)$$

или в общем виде:

$$K_n = f(x). \quad (10)$$

При $x = 100$ коэффициент набухания $K_n = \infty$ ввиду того, что в этом случае имеется растворимый полиэлектролит — поливиниламин ($y = z = 0$). Значения коэффициента набухания K_n , вычисленные по уравнению (9), хорошо совпадают с экспериментальными величинами (табл. 1).

Между коэффициентом набухания K_n и общей обменной емкостью может быть выведено соотношение:

$$K_n = (17,4 - 98K_A) / (K_{A_{\max}} - K_A) \quad (11)$$

или в общем виде:

$$K_n = f(K_A), \quad (12)$$

где $K_{A_{\max}} = 12,57$ и представляет число мг-экв/г для поливиниламина. При $K_A = K_{A_{\max}} = 12,57$ коэффициент набухания $K_n = \infty$. И в этом случае значения коэффициента набухания K_n , найденные по уравнению (11), достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Между коэффициентом набухания K_n и количеством ДВБ, взятого в реакцию сополимеризации с N-винилфталимидом, существуют зависимости, выражаемые уравнениями (13) и (14). Первое из них пригодно для характеристики анионита, приготовленного аминолизом сополимера в течение 20 час. (а второе — в течение 1 часа) гидразингидратом, взятым в избытке (в 20 раз):

$$K_n = 1,16 + 14,6(1 / \text{ДВБ}) \quad (13)$$

$$K_n = 1,5 + 15(1 / \text{ДВБ}) \quad (14)$$

или в общем виде:

$$K_n = f(\% \text{ ДВБ}), \quad (15)$$

где % ДВБ — содержание дивинилбензола в исходной смеси (в мол. %) для получения сополимера N-винилфталимида и дивинилбензола.

Соотношение между строением анионитов и содержанием в них элементов. В работе [3] выведены общие уравнения, позволяющие вычислить элементарный состав, исходя из x, y, z, \dots сополимера.

Для элемента А уравнение имеет вид:

$$\% A = 100(x \cdot A \cdot a_x + y \cdot A \cdot a_y + z \cdot A \cdot a_z + \dots) / K \quad (16)$$

и аналогично:

$$\% B = 100(x \cdot B \cdot b_x + y \cdot B \cdot b_y + z \cdot B \cdot b_z + \dots) / K \quad (17)$$

$$\% C = 100(x \cdot C \cdot c_x + y \cdot C \cdot c_y + z \cdot C \cdot c_z + \dots) / K, \quad (18)$$

где $K = x \cdot M_x + y \cdot M_y + z \cdot M_z + \dots$ и где x, y, z — количество элементарных звеньев x, y, z , мол. %; M_x, M_y, M_z, \dots — молекулярный вес звеньев x, y, z ; a_x, a_y, a_z, \dots — число атомов А в звеньях x, y, z ; b_x, b_y, b_z, \dots — число атомов В в звеньях x, y, z ; c_x, c_y, c_z, \dots — число атомов С в звеньях x, y, z ; здесь А — углерод, В — азот и С — хлор для анионитов в Cl-форме на основе сополимеров виниламина и ДВБ.

Соответствующие величины, найденные по уравнениям (16) — (18), имеют следующие значения:

$$\% C = 100(24x + 120y + 120z) / K \quad (19)$$

$$\% N = 100(14x + 14y) / K \quad (20)$$

$$\% Cl = 100(35,5 \cdot x) / K, \quad (21)$$

где $K = 79,5 \cdot x + 191 \cdot y + 130 \cdot z$.

В табл. 2 даны значения С, N и Cl, найденные по уравнениям (19) — (21); наблюдается их хорошее совпадение с экспериментальными данными.

Таблица 2

Строение анионитов и их элементарный состав

Содержание элементарных звеньев, мол. %			Элементарный состав, %					
			найдено			вычислено		
x	y	z	C	N	Cl	C	N	Cl
96,21	0,77	3,0	33,85	16,58	40,10	33,73	16,58	41,72
93,87	0,17	5,9	36,48	15,92	38,92	36,17	15,93	40,33
84,64	5,36	10,0	43,03	13,92	32,20	42,80	13,91	33,19

Соотношения между обменной емкостью K_A и содержанием азота и хлора в анионитах. На рис. 4 [1] представлена зависимость обменной емкости K_A от содержания азота в анионитах. Прямая линия является теоретической, найденной по уравнению Пеппера [4]:

$$K_A = 10\% N / 14. \quad (22)$$

Экспериментальные значения обменной емкости K_A не ложатся на теоретическую прямую, но стремятся быть тем ближе к ней, чем лучше был проведен аминолиз сополимеров N-винилфталимида и ДВБ. В том случае, когда в анионите отсутствует амидный азот ($\% N_h = 0$ и соответственно $y = 0$), тогда $\% N = \% N_a$ и K_A равна теоретической обменной емкости. Для анионитов, содержащих амидный азот, могут быть выведены уравнения (23)–(25), характерные для сополимеров, соответственно полученных в присутствии 2,4 и 8 мол. % ДВБ:

$$K_A = 1,25 \cdot \% N - 8,97 \quad (23)$$

$$K_A = 1,27 \cdot \% N - 8,85 \quad (24)$$

$$K_A = 1,25 \cdot \% N - 8,05 \quad (25)$$

или в общем виде:

$$K_A = f(\% N). \quad (26)$$

Между обменной емкостью K_A и содержанием в анионитах ионов хлора существует зависимость:

$$K_A = 10 \cdot \% Cl / 35,5. \quad (27)$$

Экспериментальное содержание хлора в большинстве анионитов несколько меньше вычисленного из уравнения (27).

Периодичность и частота элементарных звеньев. Для случая, когда на 100 звеньев приходилось бы одно звено x , число других звеньев в отношении x получается делением звеньев x, y, z на x :

$$x_x = x / x = 1 \quad (28)$$

$$y_x = y / x \quad (29)$$

$$z_x = z / x. \quad (30)$$

Сумма $y_x + z_x$ позволяет оценивать периодичность звеньев x , φ_x , которая будет равна:

$$\varphi_x = y_x + z_x. \quad (31)$$

Подставляя уравнения (29) и (30) в (31), получаем:

$$\varphi_x = (y + z) / x. \quad (32)$$

Учитывая, что $x + y + z = 100$ и выражая уравнение (32) только в зависимости от x , получаем:

$$\varphi_x = (100 - x) / x. \quad (33)$$

Но так как между периодичностью и частотой существует обратная пропорциональная зависимость, частота звеньев x , которую обозначим через F_x , может быть выражена уравнением:

$$F_x = 1 / \varphi_x = x / (100 - x). \quad (34)$$

Аналогично для звеньев y и z периодичность будет равна:

$$\varphi_y = (100 - y) / y \quad (35)$$

$$\varphi_z = (100 - z) / z, \quad (36)$$

а частоты:

$$F_y = y / (100 - y) \quad (37)$$

$$F_z = z / (100 - z). \quad (38)$$

Уравнения (33) — (38) можно обобщить следующим образом:

$$\varphi_x = (100 - x) / x \quad (39)$$

$$F_x = x / (100 - x). \quad (40)$$

По приведенным выше уравнениям на основе сополимеров виниламина и ДВБ были вычислены периодичность φ_x , φ_y , φ_z и частота F_x , F_y , F_z , (табл. 3).

Таблица 3

Периодичность и частота звеньев виниламина в анионитах различного строения

Тип анионита	Содержание элементарных звеньев, мол. %	Периодичность, φ	Частота, F
	x	φ_x	F_x
А-ПВА-X8-93Б	84,64	0,181	5,52
А-ПВА-X4-100Б	88,55	0,129	7,75
А-ПВА-X4-106Б	91,02	0,098	10,20
А-ПВА-X4-110Б	92,74	0,079	12,65
А-ПВА-X2-117Б	96,21	0,039	25,44
	y	φ_y	F_y
А-ПВА-X8-93Б	5,36	17,65	0,056
А-ПВА-X4-100Б	5,39	17,54	0,057
А-ПВА-X4-106Б	3,00	32,33	0,030
А-ПВА-X4-110Б	1,26	74,21	0,031
А-ПВА-X2-117Б	0,77	128,86	0,0077
	z	φ_z	F_z
А-ПВА-X8-93Б	10,0	9,00	0,11
А-ПВА-X4-100Б	6,0	15,62	0,064
А-ПВА-X4-106Б	6,0	15,62	0,064
А-ПВА-X4-110Б	6,0	15,62	0,064
А-ПВА-X2-117Б	3,0	32,25	0,031

Повторяющееся звено. Повторяющееся звено должно состоять из минимального количества элементарных звеньев x , y , z . В случае анионитов, рассматриваемых в данной статье, мы относим количество звеньев x , y , z к z . Повторяющееся звено, которое мы обозначим через Ω , будет:

$$\Omega = \frac{x}{z} + \frac{y}{z} + \frac{z}{z} \quad (41)$$

и, учитывая, что $x + y + z = 100$, получаем:

$$\Omega = 100/z \quad (42)$$

или

$$\Omega z = 100 = \text{const.} \quad (43)$$

Другими словами, произведение величины повторяющегося звена Ω на молярное содержание ретикулянта (мол. % ДВБ, звенья z) анионита на основе сополимера виниламина и ДВБ является величиной постоянной. Уравнение (43) имеет общий характер. Для случая $z = 0$ соответственно мол. % ДВБ = 0, повторяющееся звено $\Omega = \infty$. Но в действительности, при $z = 0$ анионит не является ретикулярным; повторяющееся звено становится равным коэффициенту полимеризации P , т. е. $\Omega = P$. В табл. 4

Таблица 4

Повторяющееся звено различного состава в анионитах различного строения

Тип анионита	Содержание ДВБ в анионите, мол. %	Минимальное содержание элементарных звеньев в повторяющемся звене			Повторяющееся звено Ω	Величина Ωz
		x_{\min}	y_{\min}	z_{\min}		
А-ПВА-X2-417Б	3	32,25	0,25	1	33,32	100
А-ПВА-X4-400Б	6	14,61	0,88	1	16,49	100
А-ПВА-X4-106Б	6	15,22	0,50	1	16,72	100
А-ПВА-X4-109Б	6	15,37	0,30	1	16,67	100
А-ПВА-X4-110Б	6	15,45	0,21	1	16,75	100
А-ПВА-X8-93Б	10	8,46	0,53	1	9,99	100

вычислены минимальные количества звеньев x , y , z , составляющих повторяющееся звено, а также повторяющееся звено нескольких анионитов, синтезированных в различных условиях. Установлено, что минимальное количество x , y , z зависит от условий синтеза, а повторяющееся звено определяется только молярным содержанием ДВБ, т. е. количеством звеньев z согласно уравнению (42).

Выводы

Выведены некоторые уравнения, связывающие свойства анионитов на основе сополимеров виниламина и дивинилбензола с их строением, и показано, что вычисленные значения достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
14 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

- И. Скандак, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., 7, 101, 1965.
- M. Dima, I. Scandac, Studii si cercetări stiint., Iasi, 13, 191, 1962.
- I. Scandac, M. Dima, Studii si cercetări stiint., Iasi, 13, 217, 1962.
- K. W. Pepper, H. M. Paisley, M. A. Young, J. Chem. Soc., 1954, 4097.

EQUATIONS CORRELATING THE PROPERTIES OF ANION EXCHANGERS BASED ON VINYLAMINE — DIVINYLBENZENE COPOLYMERS WITH THEIR STRUCTURE

I. Scandac, A. F. Nikolaev

Summary

Equations have been derived correlating the structure and properties of anion exchangers based on vinylamine — divinylbenzene copolymers and it has been shown that the calculated values are in sufficient agreement with the experimental data.