

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) IX

1967

№ 9

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:678.746:678-13

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АМФОТЕРНЫХ ИОНИТОВ С СУЛЬФО- И ПИРИДИНИЕВЫМИ ГРУППАМИ *

*А. В. Смирнов, Ю. А. Лейкин, А. Б. Даванков,
В. В. Коршак, В. Ратайчак*

В настоящее время все большее применение находят ионообменные смолы, содержащие одновременно как кислотные, так и основные группы. Известны амфотерные иониты на основе изомеров винилпиридинов (ВП) типа «змея в клетке» с сульфо- и пиридиниевыми группами, полученные полимеризацией ВП в пространственной сетке сульфополистирольного катионита [1], а также сополимеризацией стирола и дивинилбензола (ДВБ) в растворе сополимера стирола и ВП и последующим сульфированием [2], что, очевидно, дает возможность в широких пределах варьировать соотношение компонентов, концентрации ионогенных групп и другие свойства амфолитов. Одним из основных преимуществ амфолитов типа «змея в клетке» является сильное взаимодействие разноименных полимерных ионов в трехмерной структуре. Последние исследования по изучению амфолитов с фиксированными в трехмерной сетке разноименными ионами [3] показывают, что в подобных системах существует сильное взаимодействие между противоположно заряженными ионами с образованием внутренних солей.

Различные ВП хорошо сополимеризуются с другими сопряженными винильными мономерами, в частности со стиролом, поэтому представляет интерес исследование возможности синтеза амфолитов сульфированием сшитых сополимеров стирола и ВП. Регулярность полученных сополимеров стирола и ВП можно оценить на основании значений констант сополимеризации [4—6]. Расчеты показывают, что сополимеры изомеров ВП со стиролом обладают весьма большой регулярностью чередования молекул в сополимере ($r_1 \cdot r_2 = 0,32 - 0,74$ при r_1 и $r_2 < 1$), а следовательно, достаточно четким чередованием ионогенных групп. Наибольшей регулярностью обладают сополимеры стирола и 4-винилпиридинина (4-ВП), построенные приблизительно в два раза более регулярно, чем сополимеры стирола и 2-метил-5-винилпиридинина (МВП).

Для первых опытов по получению амфолитов сульфированием сополимеров стирола и ВП, сшитых ДВБ, нами были выбраны сополимеры стирола и 4-ВП, как имеющие наиболее регулярное строение. Однако в дальнейших исследованиях нами было обнаружено, что в трехмерном сульфированном сополимере стирола и МВП также наблюдается сильное взаимодействие разноименных ионов, и содержание внутренней соли достигает примерно 80 %.

* 1-е сообщение из серии «Синтез и исследование амфотерных ионитов на основе сополимеров стирола и винилпиридинов».

Ввиду большей доступности МВП отечественного производства дальнейшие работы проводились на спиртных сополимерах стирола и МВП*.

Мольное соотношение мономеров при сополимеризации было выбрано таким, чтобы получить в конечном продукте примерно равное количество кислотных и основных ионогенных групп. Сополимеризацию проводили в токе азота. В этом случае оформление гранул происходило примерно в два раза быстрее, чем на воздухе, так как инертный газ исключает возможность окисления и ингибирования кислородом воздуха. Применение смешанного инициатора также несколько увеличивало скорость образования гранул. С целью исключения побочных превращений полимеров ВП и окислительной деструкции стирола в жестких условиях сульфирования был использован макропористый сополимер МВП и стирола, так как известно [7], что сульфирование пористых сополимеров стирола и ДВБ, по сравнению с сополимерами обычной структуры, протекает в более мягких условиях. В нашем случае введение октана в смесь мономеров несколько понижало выход сополимера.



Рис. 1. Изменение COE в процессе сульфирования трехмерного макропористого сополимера стирола и МВП (5% ДВБ) при 90°

При сульфировании сополимера стирола и 4-ВП обычной структуры степень превращения составляла 79,0% ** (COE по 0,1 н. NaOH

несколько увеличивало скорость образования гранул. С целью исключения побочных превращений полимеров ВП и окислительной деструкции стирола в жестких условиях сульфирования был использован макропористый сополимер МВП и стирола, так как известно [7], что сульфирование пористых сополимеров стирола и ДВБ, по сравнению с сополимерами обычной структуры, протекает в более мягких условиях. В нашем слу-

Часть 1

Состав сополимеров до сульфирования

Сополимер	COE по 0,1 н. HCl, мг- экв/г	Содержание N в сополимере, %				Содержание ВП в сопо- лимере, мол. %
		расчетное по исходному соотношению мономеров	по Дюма	вычислен- ное по COE	по результа- там потенцио- метрии	
Стирол— 4-ВП—ДВБ	3,80	6,60	—	5,32	5,43	40,5
Стирол— МВП—ДВБ	4,30	5,78	5,98	6,02	—	47,5

3,07 мг-экв/г, COE при 100%-ной конверсии 3,90 мг-экв/г), в то время как при сульфировании макропористых сополимеров уже через 15 мин. после достижения 90° степень превращения составляла 75,7%, а за 10 час. было достигнуто превращение 93,7% (рис. 1). Величина COE через 3 часа составляла $3,15 \pm 0,05$ мг-экв/г и в дальнейшем оставалась практически постоянной. В этом случае теоретическое значение COE для 100%-ного моносульфирования стирола и ДВБ в сополимере при условии, что МВП в относительно мягких условиях не сульфируется [9], составляло 3,40 мг-экв/г.

Содержащиеся в табл. 2 данные о содержании азота и значениях COE в зависимости от времени сульфирования расходятся, соответственно, не более чем на $\pm 0,2\%$ и $\pm 0,1$ мг-экв/г, что находится в пределах ошибки опыта.

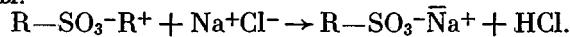
* Иониту присвоена марка АПС — амфолит с пиридиновыми и сульфогруппами, АПС-1 — сульфирированный сополимер стирола и 4-ВП, АПС-2 — стирола и МВП.

** В качестве катализатора сульфирования использовали хлористый аллюминий. Учитывая комплексообразование $AlCl_3$ с пиридином и его производными [8], катализатор был взят в количестве 1 моля, считая на ВП; избыточное количество составляло 4 вес.%, считая на стирол.

В случае амфотерных ионитов весьма интересно получить смолу, полностью свободную от ионов, т. е. регенерированную как по кислотным, так и по основным группам. Получение подобных смол обычными химическими способами регенерации затруднительно. В связи с этим для регенерации амфотерного ионита нами был использован электрохимический способ регенерации [10] с одновременным удалением катионов и анионов из обрабатываемой смолы (см. экспериментальную часть).

Процесс полного удаления ионов из амфотерной смолы контролировали по величине рН анолита и католита, отсутствию реакции на Cl-ион в анолитовом пространстве и по значениям тока, проходящего через ячейку. По мере регенерации электропроводность системы уменьшалась и со временем достигала значения несколько ниже исходной.

В дальнейших исследованиях применяли только полностью свободные от ионов амфолиты. На рис. 2 представлена кривая потенциометрического титрования амфолита, полученного сульфированием спиртого сополимера стирола и МВП. Потенциометрическая кривая в системе NaCl + NaOH и NaCl + HCl имеет три перегиба: первый соответствует титрованию свободных пиридиниевых групп, т. к. сульфогруппы при рН = 3 практически полностью диссоциированы:



Выделившаяся при этом соляная кислота титрует пиридиневые группы полiamфолита (рKa сополимера МВП со стиролом $3,72 \pm 0,04$). В то время

Таблица 2

Изменение содержания азота и СОЕ в процессе сульфирования

Продолжительность реакции, мин.	Содержание N, %		СОЕ по 0,1 н. NaOH, мг-экв/г		Степень сульфирования, %
	вычисленное по формуле (1)	по Дюма	найденное	расчетное по содержанию S	
15	4,66	4,76	2,67	2,57	75,7
30	4,61	4,44	2,80	2,71	79,5
600	4,42	4,42	3,10	3,18	93,7

как теоретическое значение емкости для анионообменных групп составляло 3,16 мг-экв/г, СОЕ, определенная для анионообменных групп по 0,1 н. HCl, составила 0,54 мг-экв/г. Очевидно, кислотная сила раствора 0,1 н. HCl недостаточна для регенерации сульфогрупп из полипиридиниевых солей. В свою очередь фиксированные сульфогруппы вытесняют хлориды из полипиридиниевых солей; так, смола, регенерированная 5%-ным раствором HCl, после длительной промывки водой показала содержание Cl около 0,2% (вместо 10,5%, рассчитанных по СОЕ). Эти данные позволяют утверждать, что при Доннановском гидролизе фиксированные в матрице сульфогруппы вытесняют хлор-ионы из поливинилипирдиниевых со-

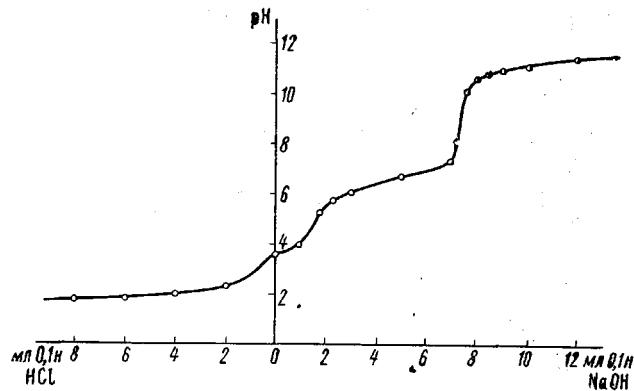
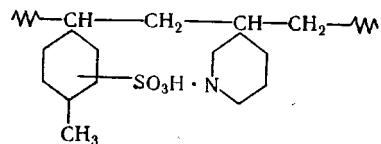


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования амфолита на основе сополимера стирола и МВП в системе: NaCl + NaOH и NaCl + HCl

лей, образуя внутрисолевые связи.



При значениях $\text{pH} = 6-8,5$ происходит полное расщепление внутренней соли, причем NaOH вытесняет пиридин как слабое основание из его солей. Емкость после расщепления внутренней соли (третий перегиб) составляет $3,0 \text{ мг-экв/g}$, что соответствует СОЕ, рассчитанной по содержанию серы. Наличие некоторой «свободной емкости» по сульфо- и пиридиниевым группам, очевидно, обусловливается не полной регулярностью чередования кислотных и основных групп, и небольшая часть их ($\sim 20\%$) не участвует в образовании внутренней соли из-за пространственных затруднений в трехмерной структуре. Данные, полученные из потенциометрических кривых, были обработаны по уравнению Хендерсона — Хассельбаха и определены кажущиеся константы диссоциации «свободных» пиридиниевых групп и внутренней соли. Значения pK_a соответственно равны $3,75 \pm 0,04$ и $6,55 \pm 0,04$.

Экспериментальная часть

Сополимеры стирола и ВП, спицые ДВБ, получили водносупензионной полимеризацией в 1%-ном растворе поливинилового спирта при мольном соотношении стирол : ВП = 50 : 50; продолжительность реакции 6 час. Для получения сополимера стирола и 4-ВП (ДВБ — 2%) в качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) (4% от веса мономеров); температура реакции $70-100^\circ$, отношение объема водной фазы к объему мономеров 10 : 1, выход сополимера 71%. Сополимер стирола и МВП (ДВБ — 5%) получали со смешанным инициатором (3% перекиси бензоила и 3% ДАК) при $70-95^\circ$ в токе азота, с добавлением к смеси мономеров октана в количестве 100% от веса мономеров; объемное отношение водной фазы к органической 4 : 1, выход сополимера 90%. Непрореагировавший мономер отгоняли с водяным паром, сополимеры высушивали в вакууме над пятиокисью фосфора при $70-80^\circ$ до постоянного веса. В полученных сополимерах определяли величину СОЕ по 0,1 н. HCl и содержание ВП по данным элементарного анализа. Невошедшими в реакцию ВП определяли потенциометрическим титрованием водной фазы (табл. 1), pK_a 4-ВП $5,67 \pm 0,04$ ($n_{D^20} = 1,5465$). 10 вес. ч. гранульного сополимера стирола и 4-ВП, спицтого 2% ДВБ (фракция 0,1—0,5 мм), заливали 600 вес. ч. конц. H_2SO_4 , оставляли на ночь, добавляли 6,7 вес. ч. хлористого алюминия, доводили температуру до $80-85^\circ$ и выдерживали 6 час.; 10 вес. ч. гранульного сополимера стирола и МВП, спицтого 5% ДВБ (фракция 0,1—0,5 мм), заливали 600 вес. ч. конц. H_2SO_4 , выдерживали 2 часа, добавляя 6,2 вес. ч. хлористого алюминия, поднимали температуру до 90° и выдерживали 10 час. В ходе реакции отбирали пробы сополимера, которые, как и конечный продукт реакции, переносили в 50%-ную H_2SO_4 , промывали водой, затем 5%-ным раствором NaOH , регенерировали 5%-ной HCl и промывали водой до отсутствия в промывных водах Cl^- -иона. Для отобранных проб определяли СОЕ по 0,1 н. NaOH (рис. 1), а после обработки проб и конечного ионита в ячейке для электрохимической регенерации* определяли содержание N и S и снимали кривые потенциометрического титрования в системе 1 н. $\text{NaCl} + 0,1$ н. NaOH и 1 н. $\text{NaCl} + 0,1$ н. HCl навеска — 0,25 г, объем — 50 мл (рис. 2).

Теоретическое содержание N в полученном ионите (для сополимера стирола и МВП) рассчитывали по формуле:

$$N = \frac{11,76 \cdot a}{a + 0,874(1 - a)[(1 - C) + 184C/104]}, \% \quad (1)$$

* Ячейка для электрохимической регенерации представляла собой емкость прямоугольной формы из полиметилметакрилата, разделенную на три герметизированные секции анионитовой (МА-40) и катионитовой (МК-40) мембранными: в анионитовом пространстве помещали tantalовый анод, а катионитовом — титановый катод; анионитовое и катионитовое пространства имели постоянный проток дистиллированной воды. Обрабатываемый ионит помещали в межмембранные пространства, заполненные дистиллированной водой, и на электроды подавали постоянное напряжение 200 в. Ток через ячейку, заполненную дистиллированной водой, до введения исследуемого ионита составлял ~ 1 ма.

где 11,76 — содержание N в МВП, вес.%; α — мольная доля МВП в исходном сополимере; С — степень сульфирования; 184 — молекулярный вес стиролсульфокислоты; 104 — молекулярный вес стирола; 0,874 — частное от деления молекулярного веса стирола на молекулярный вес МВП.

Выводы

1. Синтезированы амфолиты с четким чередованием разноименных фиксированных ионов сульфированием трехмерных сополимеров винилпиридинов, стирола и дивинилбензола обычной и макропористой структуры; исследованы режимы сульфирования.
2. Электрохимической регенерацией получен амфолит со стехиометрическим соотношением основных и кислотных групп одновременно в H^+ и OH^- -формах и получены его потенциометрические характеристики.
3. Показано сильное взаимодействие разноименных фиксированных ионов в синтезированном амфолите с образованием внутренней соли.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
13 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. M. J. Hatch, J. A. Dillon, H. B. Smith, Industr. and Engng Chem., **49**, 1812, 1957.
2. М. Н. Макаров, А. К. Четвериков, Л. Л. Грачев, Авт. свид. 190559; Бюлл. изобретений, 1967, № 2.
3. А. А. Джабар, Диссертация, 1966.
4. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1543, 1948.
5. R. M. Fuoss, G. I. Cathers, J. Polymer Sci., **4**, 97, 1949.
6. T. Tamikado, Makromolek. Chem., **38**, 85, 1960.
7. I. M. Abrams, Industr. and Engng Chem., **48**, 1469, 1956.
8. D. D. Eley, H. Watts, J. Chem. Soc., 1952, 1914.
9. Ю. И. Чумаков, Пиридиновые основания, изд-во «Техника», Киев, 1965.
10. M. Nagasawa, S. Ozawa, I. Kagawa, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **57**, 372, 1954; Chem. Abstrs, **49**, 4205, 1955.

УДК 678.01:54

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ИНИЦИРОВАННОЙ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ВУЛКАНИЗОВАННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ. ВЫБОР ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ И ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ИНИЦИРОВАНИЯ

C. M. Кавун, A. L. Бучченко

Исследования кинетики термоокислительной деструкции, протекающей в условиях контролируемой скорости инициирования, позволяют найти последовательность элементарных реакций, составляющих весь процесс, описать его количественно, а также выявить центры, ответственные за деструкцию вулканизационной сетки. Первые попытки найти взаимосвязь скорости деструктивных процессов в вулканизатах с заданной скоростью инициирования принадлежат Тобольскому с сотр. [1]. Показано [1], что при использовании в качестве инициаторов термоокислительной деструкции перекисей и диазосоединений скорость деструкции близка к скорости инициирования. Количественных данных, однако, получено не было.

В этой работе предпринята попытка применить инициатор, при использовании которого можно достаточно строго контролировать скорость инициирования. Для этой цели оказались удобными стабильные азотокис-