

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 3

УДК 678.746-13:678.01:54

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ «СПИТЫХ» СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЯ

А. К. Светлов, Т. Н. Деменкова, Л. И. Хомутов

Практика применения ионообменных смол показала, что по мере расширения сферы их применения возникают затруднения полного использования обменной емкости ионита, обусловленные малой доступностью для реагента их каркаса. При извлечении органических молекул больших размеров из растворов решающую роль играет доступность структуры ионита. Так, в ионном обмене, протекающем при участии больших органических ионов, участвует, в основном, внешняя поверхность гранул ионита, в то время, как ее внутренние слои не доступны для таких ионов [1]. В последнее время все возрастающее значение принимает ионный обмен в органических растворителях. Основное затруднение течению ионного обмена в неводных средах заключается в ограниченном набухании ионитов, а следовательно, и в малой доступности их структур. По этой причине ряд авторов [2] приходит к ошибочному выводу, что обменная емкость единой и той же ионообменной смолы различна в различных растворителях. Авторы не учитывали тот факт, что в условиях затрудненной диффузии реагента, а подчас и полной недоступности внутренних слоев гранулы ионита, может создаться псевдоравновесие [3], и в системе длительное время не будет происходить никаких изменений. Таким образом, проблема достижения полной обменной емкости ионитов как можно в более короткий период времени связана с увеличением скорости диффузионных процессов реакции за счет создания максимально доступных для реагента структур каркаса ионитов. Наиболее эффективное решение данной задачи, на наш взгляд, заключается не в увеличении набухаемости ионообменных смол, а в синтезе макропористых сополимеров при наименьшей их набухаемости, что должно способствовать и повышению механической прочности ионитов, получаемых на основе таких сополимеров.

Известно [4], что пористые сополимеры, в частности, стирола и дивинилбензола, получают сuspензионной сополимеризацией путем введения в мономеры инертного растворителя (предельные углеводороды и их галогеноизоизводные). Скорость хлорметилирования таких пористых сополимеров стирола, как будет показано, значительно выше, чем обычных сополимеров. Однако диффузионные процессы реакции в этих системах имеют место. Можно допустить, что возможен предельный случай доступности макропористых структур «спитых» сополимеров стирола для хлорметилирующего агента (равно как и для всех реакций, в том числе и ионного обмена), когда диффузионные процессы реакции не будут являться лимитирующей стадией. Но применение вышеуказанных инертных растворителей не позволяет осуществить синтез макропористых сополимеров (в данном случае стирола и дивинилбензола) подобного типа.

Задача увеличения размера пор пористых сополимеров нами была решена благодаря применению таких инертных растворителей мономеров, которые способны к ассоциации. В частности, в качестве инертного растворителя мономеров нами был избран бутиловый спирт, размеры ассоциатов которого резко превосходят размеры его отдельных молекул, что и позволило получить макропористый сополимер стирола и дивинилбензола (ДВБ) (по внешнему виду гранулы этого сополимера напоминают кусочки затвердевшей пены) с преимущественным размером пор порядка $0,3 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$ см, тогда как размеры пор пористого сополимера, полученного в присутствии изооктана порядка $1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-7}$ см*. На наш

* Размеры пор пористых сополимеров установлены методом ртутной порометрии.

взгляд, размеры пор пористых сополимеров находятся в непосредственной зависимости в основном от объема молекул и ассоциатов инертного растворителя мономеров, механизм действия которого, видимо, заключается в воспрепятствовании сближению и последующей «сшивке» дивинилбензолом как отдельных звеньев цепи полистирола, растущей в процессе сополимеризации, так и агрегатов макромолекул. Применение в качестве растворителей мономеров соответствующих представителей гомологического ряда спиртов, кислот, альдегидов, кетонов и других (не растворимых в воде) с различной степенью ассоциации позволит, видимо, синтезировать макропористые сополимеры с различным, заведомо определенным размером пор, т. е. позволит регулировать процесс порообразования. Это обстоятельство должно способствовать увеличению обменной емкости, повышению скорости ионного обмена, улучшению механических свойств ионитов и уменьшению их себестоимости.

Результаты и их обсуждение

Хлорметилированию подвергали фракции пористых сополимеров стирола и ДВБ с диаметром гранул 0,5–1,0 мм, полученных в присутствии *n*-гептана, изооктана и бутилового спирта как инертных растворителей мономеров с 2, 6, 12 и 20%-ной «сшивкой». В качестве хлорметилирующего агента применяли дважды перегнанный монохлордиметиловый эфир (МХДМЭ). Реакцию проводили в присутствии катализатора $ZnCl_2$ при 55° и мольном соотношении сополимер : эфир : катализатор = 1 : 10 : 0,5, соответственно.

Исследования показали (рис. 1), что содержание хлора в сополимерах, полученных в присутствии *n*-гептана и изооктана, за 4 часа реакции превышает теоретическое (из расчета одной хлорметильной группы на одно бензольное кольцо). Так, в хлорметилированном сополимере с 2%-ной «сшивкой», полученном в присутствии *n*-гептана, содержание хлора достигает 24,15%, а в сополимере с 2%-ной сшивкой, полученным в присутствии изооктана, — 25,72%, тогда как теоретически возможное составляет 22,8%. Этот факт мы объясняем наличием в сополимерах дихлорметильных про-

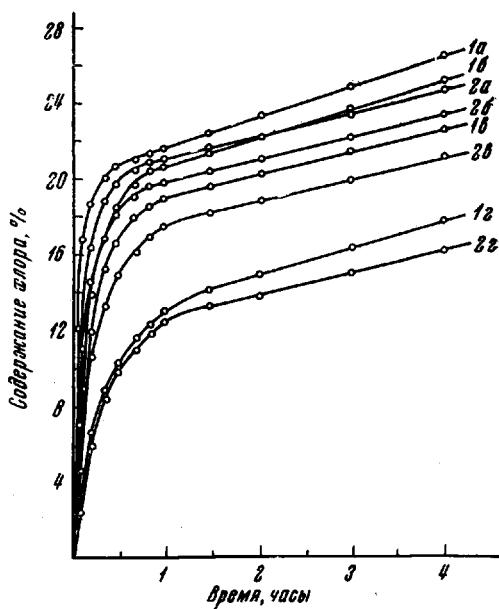


Рис. 1. Кинетика хлорметилирования сополимеров, полученных в присутствии изооктана (1) и *n*-гептана (2). Содержание ДВБ в сополимере (%): 2 (a), 6 (b), 12 (c), 20 (e)

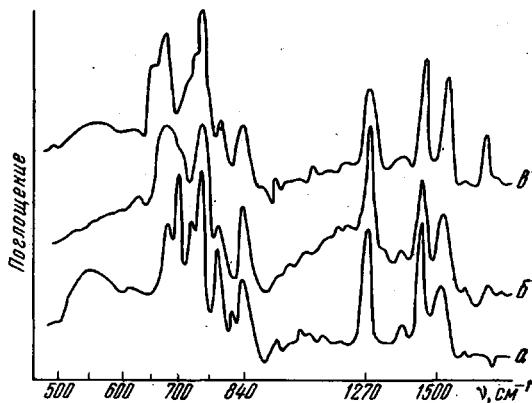


Рис. 2. ИК-спектры хлорметилированного обычного сополимера (a), сшивка 6%; сополимера, полученного в присутствии изооктана (b), сшивка 2% и бутилового спирта (c), сшивка 6%

изводных, что подтверждают представленные на рис. 2 ИК-спектры хлорметилированных сополимеров. Полосы поглощения 545 и 700 см^{-1} характерны для незамещенных звеньев полистирола, полоса 760 см^{-1} соответствует монозамещенному бензолу, полоса 675 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи С—С, полоса 736 см^{-1} характерна для внеплоскостных деформационных колебаний группы С—Н в *ортого*-положении в производных бензола [5], а полоса 1270 см^{-1} относится к веерным деформационным колебаниям группы CH_2Cl в стирольном кольце [6].

Таблица 1

Значения эффективных коэффициентов диффузии хлорметилирующего агента в сополимерах, полученных в присутствии различных инертных растворителей

Инертный растворитель, примененный при синтезе сополимера	Содержание ДВБ в сополимере, %	D_e сп., $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$	Инертный растворитель, примененный при синтезе сополимера	Содержание ДВБ в сополимере, %	D_e сп., $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$
Обычный сополимер	2	$6,4 \cdot 10^{-6}$	Изооктан	2	$4,3 \cdot 10^{-4}$
	6	$5,2 \cdot 10^{-6}$		6	$3,8 \cdot 10^{-4}$
	20	$4,7 \cdot 10^{-6}$		20	$2,3 \cdot 10^{-4}$
<i>n</i> -Гептан	2	$2,8 \cdot 10^{-5}$	Бутиловый спирт	2	Диффузионные процессы не лимитируют скорость реакции
	6	$2,7 \cdot 10^{-5}$		6	
	20	$2,7 \cdot 10^{-5}$		20	

Значительная интенсивность полос 545 , 700 и 760 см^{-1} в спектре поглощения обычного хлорметилированного сополимера с 6%-ной «шивкой» (рис. 2, а) говорит о малом содержании хлора в этом образце. В спектре хлорметилированного сополимера с 2%-ной «шивкой» (сополимер получен в присутствии изооктана) полосы поглощения 545 , 700 и 760 см^{-1} (рис. 2, б) полностью отсутствуют, что говорит о полноте превращения. Большая интенсивность полосы 736 см^{-1} указывает на значительное содержание в образце групп $-\text{CH}_2\text{Cl}$ в *ортого*-положении, т. е. дихлорметильных производных. В спектрах хлорметилированного сополимера (сополимер получен в присутствии бутилового спирта) присутствие полос 840 и 1510 см^{-1} (рис. 2, в) указывает на наличие пара-производных стирольного кольца, а полосы 736 см^{-1} на наличие *ортого*-хлорметильных производных. Слабая интенсивность полос 545 , 700 и 760 см^{-1} и значительная интенсивность полос 840 и 1510 см^{-1} в образце хлорметилированного сополимера, полученного в присутствии бутилового спирта (рис. 2, в) по сравнению со спектром обычного хлорметилированного сополимера (рис. 2, а), указывают на большую степень его превращения, что подтверждает химический анализ образцов.

Доступность структуры сшитых сополимеров оказывает большое влияние на скорость реакции хлорметилирования: чем больше размер пор пористой структуры сополимеров, тем выше скорость внутригранулевых диффузионных процессов. Так, значения эффективных коэффициентов диффузии реагента в гранулах сополимеров, полученных в присутствии изооктана, на порядок выше, чем в сополимере, полученном в присутствии *n*-гептана, и на два порядка выше в сравнении с $D_{e\text{ сп}}$ обычного сополимера (табл. 1).

Пористая структура сополимера, полученного в присутствии бутилового спирта, образована в основном макропорами радиуса $0,3 \cdot 10^{-3}$ — $3,0 \cdot 10^{-3}\text{ см}$ и является максимально доступной для реагента. Эти образцы имеют незначительную степень набухания, а начиная с 6%-ной «шивки» практически не набухают (табл. 2).

Исследования показали (рис. 3), что диффузионные процессы не лимитируют скорость реакции хлорметилирования сополимеров, полученных в

присутствии бутилового спирта как инертного растворителя мономеров. Реакция контролируется только параметрами химической кинетики. Хлорметилирование этих образцов, несмотря на гетерогенность системы, протекает по типу гомогенных реакций.

Размер гранул такого сополимера (рис. 4) не оказывает существенного влияния на скорость реакции, что имеет место для обычных сополиме-

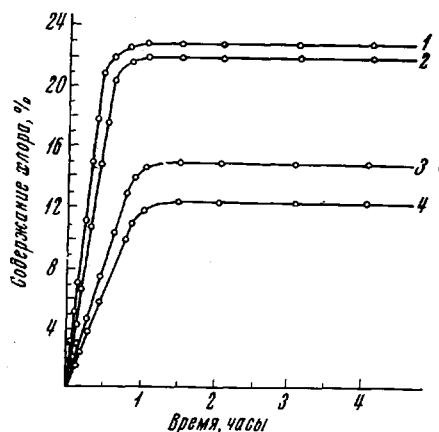


Рис. 3. Кинетика хлорметилирования сополимера, полученного в присутствии бутилового спирта. Содержание ДВБ в сополимере (%):
1 — 2, 2 — 6, 3 — 12, 4 — 20

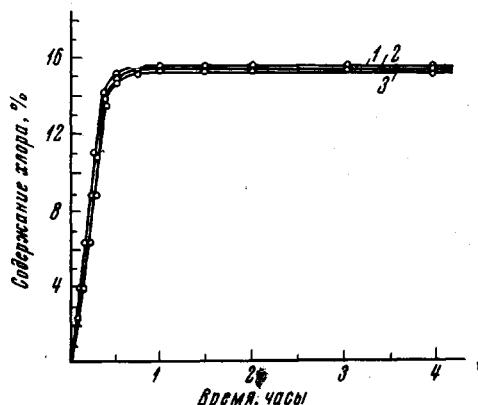


Рис. 4. Влияние размера гранул сополимера, полученного в присутствии бутилового спирта на кинетику хлорметилирования.
Фракция сополимера (м.м.):
1 — 0,25—0,35; 2 — 2,0—3,0; 3 — 0,5—1,0

ров и сополимеров, полученных в присутствии предельных углеродов как инертных растворителей мономеров.

Таким образом, структура сшитого сополимера, независимо от прочих факторов, оказывает существенное влияние на скорость реакции хлорме-

таблица 2

Предельная степень набухания сополимеров стирола и ДВБ, полученных в присутствии различных инертных растворителей мономеров

Содержание ДВБ, %	Набухаемость сополимеров (мл/г), полученных в присутствии								
	n-гептана			изооктана			бутилового спирта		
	толуол	бензол	МХДМЭ	толуол	бензол	МХДМЭ	толуол	бензол	МХДМЭ
2	5,9	7,5	3,4	5,7	7,3	3,3	1,3	1,9	1,1
6	2,4	5,6	1,9	2,3	5,6	2,1	Не набухает	Не набухает	Не набухает
12	1,8	3,5	1,4	1,7	3,2	1,6			
20	1,5	2,8	1,0	1,3	2,6	1,2			

тилирования: чем более доступна для реагента структура сополимера, тем выше скорость превращения, вплоть до создания квазигомогенных условий течения реакции в гетерогенной системе.

Выводы

- Изучена кинетика хлорметилирования сополимеров стирола и дивинилбензола различной пористости.
- Эффективный коэффициент диффузии хлорметилирующего агента в гранулах пористых образцов много выше, чем в обычных сополимерах.

3. Диффузионные процессы не являются лимитирующими при хлорметилировании макропористых сополимеров, пористая структура которых образована порами размера $0,3 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-3}$ см, независимо от размера гранул.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
14 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Яхонтова, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, Сб. Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. Изд-во АН СССР, 1959, стр. 3; Л. Ф. Яхонтова, Б. П. Брунс и др.; Антибиотики, 1960, № 2, 5; Г. Я. Герасимова, Л. Ф. Яхонтова, Б. П. Брунс, Сб. Исследования в области промышленного применения сорбентов, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 71.
2. T. Vermeulen, E. H. Huffman, Industr. and Engng Chem., 45, 1658, 1953; G. S. Panson, R. Ellsworth, J. Organ. Chem., 25, 1466, 1960.
3. Г. С. Либенсон, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс, Изв. АН СССР, серия химич., 1962, 133.
4. J. Seidl, J. Malinský, Chem. průmysl., 13, 262, 1963; K. A. Kun, R. Kunin, J. Polymer Sci., A2, 587, 1964; А. А. Тагер, М. В. Цилипокина и др., Пласт. массы, 1967, № 5, 15.
5. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Высокомолек. соед., А9, 1286, 1967.
6. J. J. Mannion, T. S. Wang, Spectrochim. acta, 20, 45, 1964.

EFFECT OF STRUCTURE OF «CROSSLINKED» STYRENE COPOLYMERS ON KINETICS OF CHLOROMETHYLATION

A. K. Svetlov, T. N. Demenkova, L. I. Khotutov

Summary

In course of chloromethylation of styrene-divinylbenzene copolymers with monochlorodimethyl ether in presence of catalyst $ZnCl_2$ the rate of diffusion processes of transportation of active complexes ether—catalyst inside copolymer granulae is increased in series such as technical copolymer, copolymer prepared in presence of *n*-heptyne, the one prepared in isoctane, the one obtained in presence of butanol. In the latter case diffusion does not limit the reaction rate, thus the reaction is quasihomogeneous. As found by infrared spectroscopy, content of dichloromethyl derivatives is higher for bigger pore sizes in copolymers.
