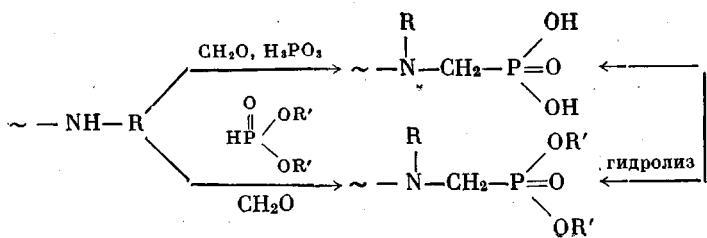


**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ  
АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ АМФОЛИТОВ  
НА ПОЛИАКРИЛАТНОЙ ОСНОВЕ**

***B. M. Балакин, A. Г. Тэслер, C. M. Балакин,  
C. H. Ильичев, T. C. Кобякова, O. M. Якухина***

Современные сорбционные процессы извлечения и разделения цветных и редких металлов требуют применения высокоеемких, селективных и механически прочных ионитов. Этим требованиям удовлетворяют спицкие сорбенты полимеризационного типа, содержащие в структуре группировки  $\alpha$ -аминоалкилфосфоновых кислот [1—5].

Наиболее перспективным способом получения такого типа ионитов является модификация аминосодержащих спицких полимерных матриц по реакции Кабачника — Филдса [1]. Первичные и вторичные аминогруппы, входящие в структуру полимера, вступают в конденсацию с формальдегидом и фосфористой кислотой или ее алкиловыми эфирами по схеме

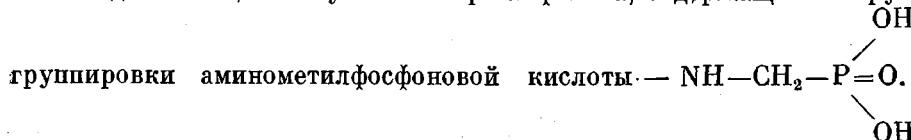


Использование в качестве фосфорилирующего агента фосфористой кислоты предпочтительнее, поскольку отпадает стадия гидролиза эфирных групп.

Цель данного исследования — синтез новых азотфосфорсодержащих амфолитов на поликарблатной основе для получения сорбентов, обладающих высокими сорбционными свойствами.

Использование макропористых спицких полимерных матриц вместо гелевых приводит к резкому увеличению площади активной сорбирующей поверхности ионитов, поэтому в данной работе в качестве исходных полимерных матриц использовали макропористые сополимеры метилакрилата с дивинильным компонентом (дивинилбензолом или диизопропенилбензолом) со средним эквивалентным радиусом пор 1800 Å.

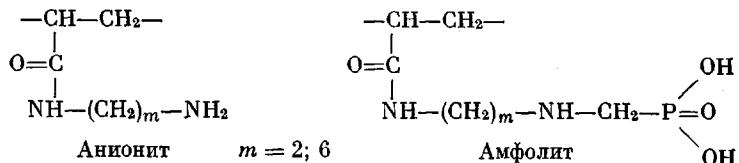
Фосфорилированием по реакции Кабачника — Филдса низкоосновных анионитов, полученных аминолизом макропористых спицких сополимеров метилакрилата с дивинильным компонентом — этилендиамином и гексаметилендиамином, — получено четыре амфолита, содержащих в структуре



Амфолит-I получен аминолизом макропористого сополимера метилакрилата с дивинилбензолом (7% сшивки) этилендиамином и последующим фосфорилированием полученного анионита (анионит-I); амфолит-II получен аминолизом того же сополимера гексаметилендиамином и последующим фосфорилированием полученного анионита (анионит-II); амфолит-III получен аминолизом макропористого сополимера метилакрилата с диизопропенилбензолом (7% сшивки) этилендиамином и последующим фос-

форилированием полученного анионита (анионит-III); амфолит-IV получен аминолизом того же сополимера и последующим фосфорилированием полученного анионита (анионит-IV).

Структура элементарного звена новых ионитов представляется следующим образом:



Некоторые свойства новых ионитов приведены в таблице.

Краткая характеристика новых анионитов и амфолитов на полиакрилатной основе

Анионит, №	Азот, %	ПОЕ * по 0,05 н. HCl, мг-экв/г		Амфолит, №	Азот, %	Фосфор, %	ПОЕ по 0,05 н. NaOH, мг-экв/г		С.З. **, %
		найдено	вычислено				найдено	вычислено	
I	15,5	5,5	11,1	I	7,9	15,2	5,1	10,0	90,5
II	12,0	4,4	8,6	II	7,0	13,5	4,4	8,7	92,5
III	14,4	5,2	10,3	III	7,8	15,0	4,8	9,7	93,0
IV	11,8	4,3	8,4	IV	6,9	13,6	4,5	8,8	93,5

\* Полная обменная емкость.

\*\* С. З. — степень замещения на стадии фосфорилирования.

Наличие в структуре амфолитов группировок фосфоновой кислоты подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 1). В ИК-спектрах обнаружены полосы поглощения в области  $1150\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям связи  $\text{P}=\text{O}$ , в области  $1020\text{--}1040$  и  $940\text{ cm}^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям связи  $\text{P—OH}$ . Указанные полосы поглощения отсутствуют в ИК-спектрах исходных анионитов [6].

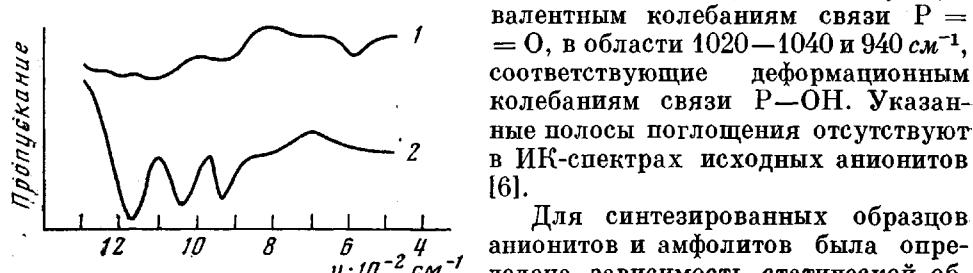


Рис. 1. ИК-спектры анионита-I (1) и амфолита-I (2)

Из приведенных данных следует, что сорбенты, содержащие в структуре группировки гексаметилендиамина, обладают значительно большим сродством к меди и уранилу, чем к железу. Использование в качестве сшивющего агента дизопропенилбензола приводит к получению амфолитов, сорбирующих железо в незначительной степени, емкость же по уранилу и меди достаточно высока.

Определена зависимость СОЕ амфолитов по ионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  от степени сшивки амфолитов (рис. 3). Как и следовало ожидать, увеличение степени сшивки приводит к уменьшению СОЕ по указанным ионам, однако емкость по железу и уранилу уменьшается в значительно большей степени, чем емкость по меди. Таким образом, увеличение степени сшивки амфолитов приводит к увеличению селективности к меди.

Для амфолитов гелевой структуры наблюдается значительное снижение величины обменной емкости по ионам указанных металлов, в особенности уранила (рис. 4).

Для синтеза анионитов и амфолитов использовали следующие исходные вещества: метилакрилат марки 4ТУ-8П-145-68,  $n_D^{25}$  1,4020; дивинилбензол технический, содержание *пара*- и *мета*-изомеров 55% при их соотношении 4 : 1,  $n_D^{25}$  1,570; дизопропенилбензол технический, содержание основного вещества 97%, соотношение *пара*- и *мета*-изомеров 1 : 1; изооктан марки 4ТУ-6П-8-68; этилендиамин марки ч. (70%-ный раствор) ТУ-6-09-147-70; гексаметилендиамин марки ч. ТУ-6-09-36-70; фосфористая кислота марки ч. МРТУ-6-09-6555-70; формалин с содержанием формальдегида 32%.

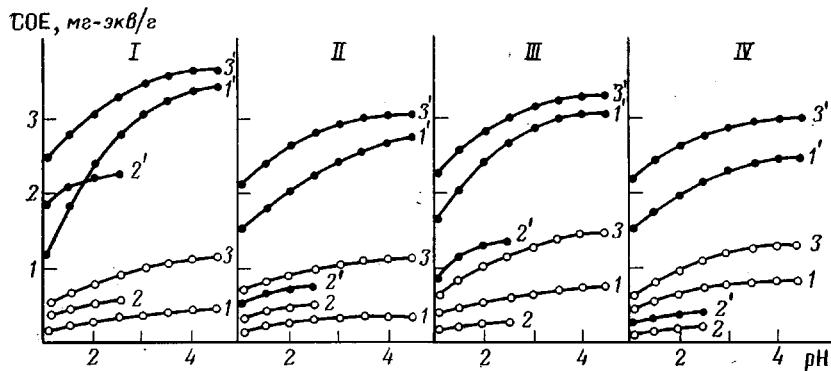


Рис. 2. Зависимость СОЕ по ионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  от pH раствора для анионитов и амфолитов I—IV:

1, 1' — медь, 2, 2' — железо, 3, 3' — уранил-ион; 1—3 — кривые сорбции анионитов; 1'—3' — амфолитов

Получение сополимера метилакрилата со спивающим агентом осуществляли супензионным методом в 1%-ном водном растворе крахмала. Соотношение органической и водной фаз 1 : 5. Состав смеси мономеров 93 г метилакрилата, 7 г дивинильного компонента (считая на чистый мономер), 1 г перекиси бензоила, 30 г изооктана. Режим полимеризации: 2 часа при 60°, 4 часа при 75°, 2 часа при 85°. Для удаления изооктана

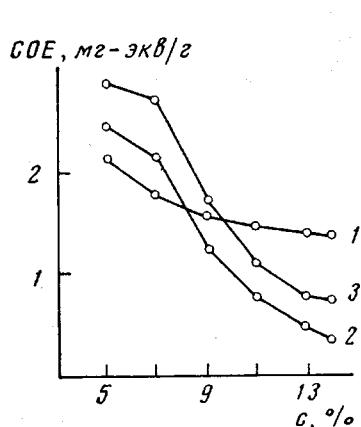


Рис. 3. Зависимость СОЕ амфолита-I по ионам: 1 —  $\text{Cu}^{2+}$ , 2 —  $\text{Fe}^{3+}$ , 3 —  $\text{UO}_2^{2+}$  при pH 1,5 от содержания спивающего агента (дивинилбензола)

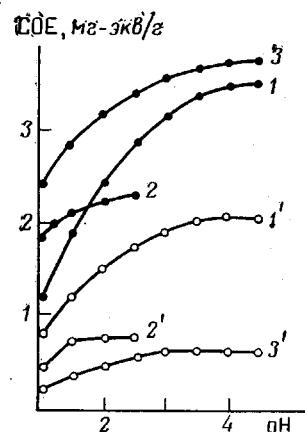


Рис. 4. Зависимость СОЕ амфолита-I макропористой (1—3) и гелевой (1'—3') структуры по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  (1, 1'),  $\text{Fe}^{3+}$  (2, 2') и  $\text{UO}_2^{2+}$  (3, 3') от pH раствора

и получения сополимера макропористой структуры гранулы после окончания полимеризации обрабатывали острый паром в течение 8 час. Для доказательства наличия макропор проводили исследование пористости сополимеров ртутно-порометрическим методом. Средний эквивалентный радиус пор определяли порометром высокого давления П-ЗМ.

Аминолиз сополимеров осуществляли 70%-ными водными растворами этилендиамина и гексаметилендиамина при перемешивании гранул в аммиачных растворах в течение 8 час. при 100°. Фосфорилирование осуществляли обработкой 1 вес. ч. анионита смесью из 2 вес. ч. фосфористой кислоты, 2 вес. ч. 32%-ного формалина и 1,5 вес. ч.

35%-ной соляной кислоты при 100° в течение 8 час. СОЕ ионитов по ионам меди, железа и уранила определяли из 0,05 н. сульфатных растворов солей металлов по известной методике, с использованием метода комплексонометрического титрования [7].

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
22 VII 1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Лейкин, В. Ратайчак, Итоги науки, Химия и технология высокомолекулярных соединений, том 3, «Наука», 1971, стр. 86.
2. G. Manecke, H. Heller, Makromolek. Chem., 59, 106, 1963.
3. G. Manecke, K. Stockhausen, Makromolek. Chem., 128, 229, 1969.
4. J. Kennedy, G. Ficken, J. Appl. Chem., 8, 465, 1958.
5. Л. С. Амелина, Ю. А. Лейкин и др., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. XXX, 1974, стр. 103.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Г. Шварценбах, Г. Флашка, Комплексонометрическое титрование, 1970.

УДК 541.64:539.199

## ОЦЕНКА ГИБКОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ПО ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ И ПОВЕРХНОСТНОМУ НАТЯЖЕНИЮ ПОЛИМЕРА

И. А. Лавыгин

Гибкость макромолекулярной цепи является одной из важнейших характеристик полимеров, которая в значительной степени определяет весь комплекс их физико-химических и механических свойств. Так, от степени гибкости цепи молекулы зависят поведение полимеров при низких [1] и высоких [2] температурах, механические [3] свойства, а также растворимость и совместимость [4] полимеров. Гибкость цепи является обобщенной характеристикой, учитывающей строение цепи, ее химический состав, внутри- и межмолекулярные взаимодействия.

Основным из существующих в настоящее время методов оценки гибкости полимерной цепи является измерение величины термодинамической (равновесной) гибкости, определяемой отношением среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулярной цепи в идеальном растворителе  $\bar{h}_0^{3/2}$  к таковому для свободносочлененной цепи  $\bar{h}_{\text{св}}^{3/2}$  [5].

Кроме того, гибкость макромолекулы может быть оценена: а) по Куну и Серфу величиной внутренней вязкости цепи, б) энергией вращения атомов и групп атомов вокруг связей основной цепи, в) величиной кинетического или механического сегмента цепи и г) работой складывания макромолекулы при кристаллизации полимера.

Перечисленные выше методы оценки гибкости макромолекулярной цепи являются весьма трудоемкими в экспериментальном отношении, а расчетные методы вследствие ограничений теории еще не являются достаточно надежными. Поэтому в литературе крайне мало количественных данных о гибкости цепи различных полимеров [6]. Отсюда ясно, что поиск новых подходов к оценке гибкости полимерной цепи интересен в научном и важен в практическом отношении.

В данной работе мы попытались подойти к оценке гибкости полимерной цепи, используя известное соотношение между плотностью энергии когезии (ПЭК) и поверхностным натяжением. Впервые соотношение между