

УДК 541.64 : 547.82

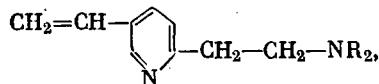
**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛПИРИДИНОВ  
НА ИХ СПОСОБНОСТЬ К ОБРАЗОВАНИЮ ПОРИСТЫХ  
ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР**

*Т. К. Бруцкус, К. М. Саллададзе, М. А. Федцова,  
И. М. Тодрес, Н. Б. Галицкая*

Исследована пористость анионитов АН-451, АН-481 и АН-491, синтезированных на основе 2-( $\beta$ -диалкиламиноэтил)-5-винилпиридинов, где алкильный радикал соответственно  $\text{CH}_3-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5-$  или  $\text{C}_4\text{H}_9-$ . Показано, что в ряду АН-451, АН-481, АН-491, т. е. по мере увеличения размера алкильного радикала в аминогруппе, тенденция к образованию анионитов с развитой пористостью уменьшается. Рассмотрены возможные причины этого явления.

Расширение областей применения ионообменных материалов обуславливает необходимость создания широкого ассортимента смол, обладающих разнообразными и в то же время специфическими свойствами. Новые полифункциональные аниониты на основе аминозамещенных винилпиридинов, содержащие аминогруппы различной основности, оказались такими многообещающими высокоемкими сорбентами, способными селективно извлекать ряд ценных металлов, например молибден, вольфрам и др. На основе аминовинилпиридинов разного состава были синтезированы как непористые (гелевые), так и макропористые анионообменные смолы. Целью данной работы было, во-первых, выяснение условий, при которых сополимеризация того или иного аминовинилпиридина с техническим дивинилбензолом (ДВБ) приводит к получению смол с макропористой структурой, и, во-вторых, изучение особенностей пористой структуры таких макропористых анионитов. Работа является развитием наших предыдущих исследований пористой структуры макропористых ионитов винилпиридинового типа [1, 2].

В работе исследовали гранулярные и блочные образцы макропористых анионитов АН-451, АН-481 и АН-491, синтезированные на основе 2-( $\beta$ -диалкиламиноэтил)-5-винилпиридинов



где R – соответственно  $\text{CH}_3-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5-$  или  $\text{C}_4\text{H}_9-$ . В дальнейшем эти аминовинилпиридины будут обозначаться соответственно как МАВП, ЭАВП и БАВП.

В качестве мостикообразующего агента использовали технический ДВБ, а в качестве порообразователя – алифатические углеводороды:  $n$ -гептан или  $n$ -октан.

Предварительную подготовку образцов к определению показателей, характеризующих пористую структуру, и сами определения проводили так же, как и ранее [3].

В табл. 1 и 2 и на рисунке представлены результаты, полученные при исследовании пористой структуры блочных и гранулевых образцов сополимеров МАВП и технического ДВБ. Эти результаты показывают, что на основе МАВП можно получить анионит АН-451 с развитой пористостью.

Сопоставление данных табл. 1 с результатами, полученными ранее [1] при исследовании пористой структуры макропористых сополимеров 2-ме-

тил-5-винилпиридина (2,5-МВП) с техническим ДВБ (анионит АН-251), показало, что, в то время как в случае АН-251 уже 10% ДВБ обеспечивают получение образцов с развитой пористостью, в случае АН-451 для этого необходимо более высокое содержание ДВБ.

Таблица 1

Параметры, характеризующие пористую структуру блочных образцов АН-451, АН-481 и АН-491, модифицированных *n*-октаном

Содержание ДВБ, вес. %	Количество <i>n</i> -октана, об. %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний эффективный радиус пор, Å
АН-451				
10	40	0	0,07	—
10	60	0	0,09	—
10	80	0,05	0,08	—
20	60	0	0,44	—
20	80	91	0,25	55
30	40	132	0,23	35
30	60	200	0,39	39
30	80	218	1,19	108
АН-481				
10	80	4,7	0	—
20	80	0,5	0	—
30	80	92	0,44	96
30	100	136	0,86	126
АН-491				
20	150	0,8	0,04	—
30	120	0,2	0,04	—
30	150	0	0,10	—
30	200	0,05	0,14	—
40	150	231	0,80	70

Таблица 2

Параметры, характеризующие пористую структуру гранульных образцов АН-451 и АН-481, модифицированных *n*-гептаном

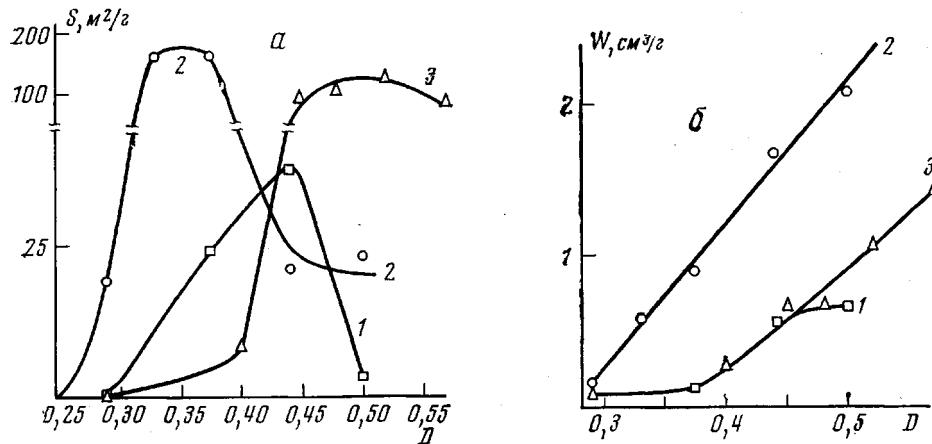
Содержание ДВБ, вес. %	Количество <i>n</i> -гептана, об. %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Насыпная масса, г/см <sup>3</sup>	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний эффективный радиус пор, Å
АН-451					
20	40	1,1	—	0	—
20	60	24	0,53	0,14	120
20	80	38	0,42	0,56	290
20	100	3	0,30	0,65	4350
30	60	114	0,40	0,60	108
АН-481					
20	80	0	—	0	—
20	100	0	—	0	—
25	100	108	0,39	0,49	91

Для синтеза пористых образцов АН-451 требуется также, чтобы исходная смесь мономеров содержала более высокие концентрации порообразователя. Так, при 20% ДВБ пористые образцы АН-251 возникают уже в присутствии 40 об. % *n*-гептана [1], а пористые образцы АН-451 – только при добавлении 60 об. % того же порообразователя (табл. 2).

Из рисунка видно, что при одинаковом содержании ДВБ у АН-451 наблюдаются такие же, как у АН-251 и у сополимеров стирола и ДВБ, зависимости величины удельной поверхности и суммарного объема пор от количества порообразователя, вводившегося при синтезе. Например,

у этих трех полимерных материалов зависимости величины удельной поверхности от концентрации порообразователя в исходной смеси мономеров представляют собой кривые с максимумом (рисунок, а), однако максимумы на этих кривых соответствуют различным концентрациям порообразователя.

При одинаковом содержании ДВБ с увеличением концентрации порообразователя в исходной смеси мономеров суммарный объем пор образцов



Зависимость удельной поверхности (а) и суммарного объема пор (б) грануллярных сополимеров МАВП (1), 2,5-МВП (2) или стирола (3) с техническим ДВБ (20 вес. %) от количества *n*-гептана  $D$ , вводившегося для их модификации.  $D = \text{мл } n\text{-гептана}/(\text{мл } n\text{-гептана} + \text{мл мономеров})$

АН-451 также, как образцов АН-251 и сополимеров стирола и ДВБ, возрастает (табл. 1 и 2, рисунок, б). При этом, как видно из рисунка, б, у образцов АН-451 зависимость  $W-D$  в значительной части совпадает с соответствующей зависимостью для сополимеров стирола и ДВБ.

У образцов АН-451, синтезированных на основе смесей мономеров с одинаковой концентрацией порообразователя, но с различным содержанием ДВБ, удельная поверхность и суммарный объем пор тем выше, чем выше содержание ДВБ (табл. 1 и 2). Совершенно такое же явление наблюдалось у сополимеров стирола и ДВБ [1]. Однако у АН-251 в аналогичных условиях (повышение содержания ДВБ при постоянной концентрации порообразователя) возрастила только удельная поверхность, а суммарный объем пор не только не увеличивался, а даже несколько снижался [1].

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что сополимеры МАВП и технического ДВБ (анионит АН-451) по склонности к образованию полимерных структур с развитой пористостью близки к сополимерам стирола и ДВБ и уступают сополимерам 2,5-МВП и ДВБ (анионит АН-251).

Из табл. 1 и 2 видно, что в ряду АН-451, АН-481, АН-491, т. е. по мере увеличения размера алкильного радикала в аминогруппах бокового заместителя в пиридиновом кольце, тенденция к образованию полимерных структур с развитой пористостью уменьшается. Так, при сополимеризации МАВП, ЭАВП и БАВП в блоке в присутствии *n*-октана для получения макропористых образцов АН-451 потребовалось 20% ДВБ, а для получения макропористых образцов АН-481 и АН-491 соответственно 30 и 40% ДВБ (табл. 1).

Следует отметить, что при сополимеризации аминовинилпиридинов так же, как и при получении макропористых сополимеров стирола и ДВБ, не наблюдалось явления расширения гранул, которое было обнаружено при получении анионита АН-251 [1].

Таким образом, по склонности к образованию сополимеров с развитой пористостью аминовинилпиридины можно расположить в ряд: 2,5-МВП>>МАВП>ЭАВП>БАВП. Такая последовательность в убывании тенденции к образованию пористых структур может быть обусловлена несколькими причинами.

Во-первых, это может быть вызвано тем, что по мере увеличения объема алкильного заместителя в аминогруппе снижается скорость сополимеризации, а следовательно, в системе уменьшаются пересыщении по отношению к возникающему сополимеру и убывает склонность к созданию высокодисперсной полимерной структуры.

Во-вторых, это может быть связано с тем, что в ряду 2,5-МВП, МАВП, ЭАВП, БАВП возрастет роль углеводородной части молекулы пиридинового основания в противовес ее полярной части. А это значит, что в ряду АН-251, АН-451, АН-481 и АН-491 увеличивается лиофильность, т. е. сродство анионита к таким порообразователям, как алифатические углеводороды (например, *n*-гептан, *n*-октан и т. д.). Это также должно вызывать снижение пересыщений, сопровождающих процесс сополимеризации, а следовательно, уменьшать склонность к формированию пористой структуры полимера.

В-третьих, увеличение размера заместителя в пиридиновом кольце должно приводить к снижению плотности упаковки полимерных цепей вследствие стерических затруднений, иными словами, должно происходить разрыхление трехмерной сетки анионита. Действительно, термомеханические исследования анионитов на основе аминовинилпиридинов показали, что по мере увеличения размера заместителя понижается температура стеклования, т. е. уменьшается межмолекулярное взаимодействие и увеличивается эластичность структуры полимерного анионита. Рентгенографические исследования в свою очередь обнаружили, что при введении аминозаместителей увеличивается среднее межцепочное расстояние.

Известно, что разрыхление трехмерной полимерной сетки должно приводить к повышению ее способности набухать [4]. Действительно, как показало исследование анионитов АН-25, АН-45, АН-48 и АН-49 (являющихся соответственно непористыми аналогами анионитов АН-251, АН-451, АН-481 и АН-491), при содержании ДВБ 8% коэффициенты весовой набухаемости \* этих анионитов, например в бензole, имели значения 1,10; 1,82; 1,94 и 2,40. Из сказанного выше ясно, что по мере повышения набухаемости анионита должна убывать его склонность к образованию пористой структуры.

Таким образом, при сополимеризации аминовинилпиридинов с ДВБ система обладает меньшей склонностью к созданию пересыщений, а следовательно, меньшей склонностью к созданию высокодисперсных полимерных структур. В результате при получении анионитов АН-451, АН-481 и АН-491 структурообразование протекает ближе к равновесным условиям, чем в случае АН-251, не сопровождается расширением гранул, и поэтому эти аниониты должны обладать при прочих равных условиях более высокой, чем АН-251, осмотической устойчивостью и большей долговечностью при эксплуатации.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
15 IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. К. Бруцкус, К. М. Салдадзе, М. А. Федцова, Н. Б. Галицкая, И. Г. Стебенева, Коллоидн. ж., 36, 643, 1974.
2. Т. К. Бруцкус, Н. Б. Галицкая, М. А. Федцова, И. Г. Стебенева, Высокомолек. соед., А17, 54, 1975.
3. Т. К. Бруцкус, К. М. Салдадзе, М. А. Федцова, Э. А. Уварова, Е. И. Люстгартен, М. И. Иткина, Л. Д. Слабская, Высокомолек. соед., А17, 1247, 1975.
4. Ф. Бильмайер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд-во иностр. лит., 1958.

\* Коэффициент весовой набухаемости – это отношение веса ионита в состоянии предельного набухания в данном растворителе к его весу в сухом состоянии.