Таблица 2

Интенсивность рефлекса СФС в зависимости от способа обработки

Образец, №	Способ обработки	$\frac{I_{СФС}}{I_{СФС} + I_{PbCl_2}}$
I	Необработанный порошок после продувки HCl	0
II	Образец I после кипячения в воде с последующим испарением воды	0,16
III	Образец II после нагревания в этилцеллазольве	0,31
	Обработка I ультразвуком, мин.:	
IV	5	0,12
V	10	0,20
VI	40	0,39
VII	60	0,65
VIII	Искусственная смесь 40% СФС, 60% $PbCl_2$	0,67
IX	Пленка после старения	0
X	Образец IX, замороженный жидким азотом и растертый в порошок	0
	Образец X после диспергирования, мин.:	
XI	30	0,29
XII	90	0,48
XIII	150	0,62

щающей способности атомов в молекулах $PbCl_2$. Если это так, то, разрушив тем или иным способом эту оболочку, можно как бы проявить на рентгенограмме рефлексы от СФС наряду с рефлексами $PbCl_2$.

В табл. 2 перечислены использованные нами способы обработки продукта взаимодействия порошкообразного ФС с HCl и измеренное по рентгенограммам соотношение интенсивности наиболее сильных рефлексов СФС и $PbCl_2$.

Как видно из табл. 2, при всех воздействиях на порошок интенсивность линии СФС растет, однако значение, отвечающее искусственной смеси соответствующего состава, достигается лишь при ультразвуковом диспергировании.

Поступила в редакцию
17 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева*, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1972.
2. *Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, С. Б. Мейман, И. А. Окладнов, В. П. Лебедев, А. П. Павлинова*, Высокомолек. соед., *А11*, 1512, 1969.
3. *А. Ш. Чердабаев, Д. Я. Цванкин*, Высокомолек. соед., *А18*, 2523, 1976.

УДК 541(64+183.12)

СИНТЕЗ МОНОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ИМИНОДИАЦЕТАТНОГО ПОЛИКОМПЛЕКСОНА

Галицкая Н. Б., Ярошенко Г. Ф., Лобачев А. А., Панченко Л. Г., Нефедова Г. З., Хавченко Н. С., Заставний А. М., Стебенева И. Г.

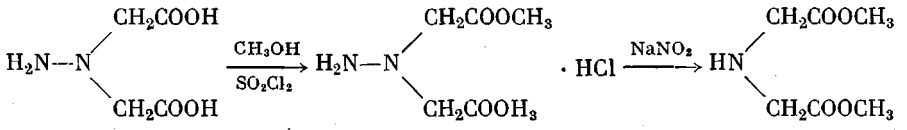
Большие успехи, достигнутые в теоретических исследованиях и практическом применении комплексонов, стимулировали создание их полимерных аналогов — ионитов, содержащих карбоксиаминные и родственные им хелатные группировки. Поликомплексоны с иминодиацетатными группа-

ми перспективны для извлечения переходных и тяжелых металлов [1], для использования в аналитической химии (определение следов тяжелых и щелочноземельных металлов, количественное разделение ионов металлов), в практический химии для тонкой очистки хлорида натрия, аммиака для электролитических целей, отделения кобальта от никеля, удаления следов железа из хлорированных углеводородов [2], для хроматографического определения аминокислот [3].

Наиболее распространенный метод получения хелоновых сорбентов — введение иминодиацетатных групп в полистирольную матрицу [1]. В большинстве случаев сорбент наряду с иминодиацетатными группами содержит аминокарбоксильные, амино-, глициновые и другие группировки (сорбенты Дауэкс-А-1, Вофатит МО-50, Челекс-100, АНКБ-10). Единственным способом, обеспечивающим получение монофункционального поликомплексона, является взаимодействие сшитого хлорметилированного ПС с эфирами иминодиуксусной кислоты (ИДУ) [4]. Ранее используемый диэтиловый эфир ИДУ не обеспечивает степени превращения выше 60%, причем реакция омыления этильных групп проходит в таких жестких условиях (100 час. при 100°), что сорбент разрушается механически.

Цель настоящей работы — синтез монофункционального поликомплексона с использованием диметилового эфира ИДУ. Меньший объем алкильных заместителей облегчает реакцию нуклеофильного замещения хлора в полимере и повышает степень превращения; омыление эфирных групп также проходит значительно легче.

Ранее диметиловый эфир ИДУ получали деструкцией гидразиндиуксусной кислоты нитритом натрия в присутствии HCl, этерификацией имина ИДУ хлористым тионилом и нейтрализацией хлоргидрата ИДУ метилатом натрия; выход 30% [5]. Нами для получения диэфира ИДУ модифицирован известный способ: гидразиндиуксусную кислоту этерифицировали метиловым спиртом, образовавшийся хлоргидрат подвергали деструкции нитритом натрия



Хлорметилированный сшитый ПС макропористой структуры (ХМС) 12/80 очищали экстрагированием в метаноле; содержание хлора 14–18%.

Диметиловый эфир иминодиуксусной кислоты (диэфир ИДУ) получали взаимодействием 175 *мл* метанольного раствора хлористого водорода (0,55 моля HCl) и 0,154 моля гидразин-N,N-диуксусной кислоты при кипячении в течение 2 час. Осадок хлоргидрата диметилового эфира гидразин-N,N-диуксусной кислоты отстаивали в течение 20 час. и высушивали при 60°; выход – 90%. 0,138 моля хлоргидрата заливали 140 *мл* метанола и 2 *мл* воды и при 5° добавляли эквимольное количество нитрита натрия. Реакцию проводили при 5–10° в течение 6 час.

Осадок хлористого натрия отфильтровывали, фильтрат фракционировали в вакууме. Получали 40%-ный метанольный раствор диметилового эфира иминодиуксусной кислоты. Выход диэфира – 60%, считая на гидразин-N,N-диуксусную кислоту. Чистота диэфира ИДУ по данным хроматографического анализа 98% (анализ на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором, с использованием в качестве наполнителя хроматона N-AN-ХМС, пропитанного 5% силиконового каучука ХЕ-60; внутренний стандарт – этиленгликоль; температура колонки 140°, испарителя – 200°, скорость газа-носителя – 25 *мл/мин*). ХМС, набухший в метаноле, обрабатывали метанольным раствором диэфира ИДУ при 65° в течение 15 час. Аминированный продукт промывали метанолом, затем водой. Степень аминирования оценивали по содержанию азота в анионите и содержанию хлора в маточнике (методом меркуриметрического титрования).

Эфирные группы в аминированном продукте омыляли 3 н. водным раствором NaOH при 60° в течение 4 час. Степень омыления оценивали по изменению концентрации NaOH в маточнике омыления (титрование раствором соляной кислоты). Полнота омыления 96–98%.

Сорбционную способность поликомплексона к извлечению меди изучали на растворах, содержащих Cu^{2+} (2 *г/л*) и Na_2SO_4 (50 *г/л*). Сорбцию проводили в статических условиях при соотношении сорбент : раствор = 1 : 200 до установления равновесия; pH поддерживали постоянным добавлением 3%-ного раствора щелочи.

Кинетические кривые реакции аминирования ХМС диметиловым эфиром ИДУ приведены на рис. 1. После достижения определенной степени превращения (60—80%) реакция затормаживается, затем через 3—4 часа выход повышается на 10—15%. Очевидно, на первой стадии в реакцию с диэфиром ИДУ вступают атомы хлора, расположенные на поверхности крупных пор, на последней — расположенные в менее доступных «гелевых» участках. Аналогичный характер реакции полимераналогичных

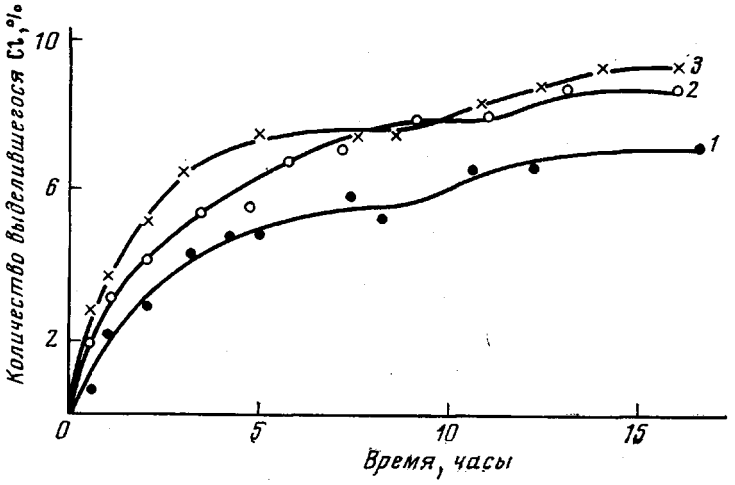


Рис. 1

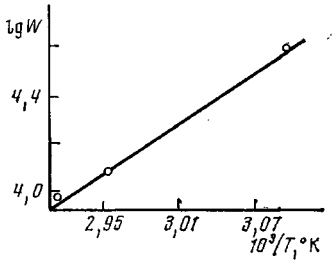


Рис. 2

Рис. 1. Аминирование ХМС диэфиром иминодиуксусной кислоты (соотношение диэфир: ХМС=4 : 1) при 50 (*1*), 65 (*2*) и 70° (*3*)

Рис. 2. Зависимость скорости аминирования от обратной температуры

превращений на макропористых матрицах наблюдали также в процессах окисления надуксусной кислотой сшитых поливинилпиридинов [6].

Скорость реакции аминирования увеличивается по мере повышения температуры от 50 до 70° с $6{,}26 \cdot 10^{-5}$ до $1{,}08 \cdot 10^{-4}$ *моль/л·сек*. По уравнению Аррениуса рассчитана величина эффективной энергии активации реакции аминирования на начальной стадии — 15 *ккал/моль* (рис. 2).

Степень аминирования определяется соотношением диэфира ИДУ и ХМС (таблица); 96%-ная степень превращения достигается при мольном соотношении 3 : 1. Попытка сократить количество диэфира путем введения гидрокарбоната натрия для связывания выделяющегося HCl водорода не увенчалась успехом.

Кинетические кривые реакции омыления эфирных групп сополимера водным раствором NaOH при 20—60° приведены на рис. 3. Мольную степень превращения F рассчитывали по уравнению, приведенному в работе [7]. Реакция омыления проходит при комнатной температуре, однако степень превращения не превышает 0,5.

Лимитирующую стадию процесса омыления определяли путем линеаризации кинетических кривых в соответствии с уравнениями гелевой и химической кинетики по Бойду, Адамсону [8].

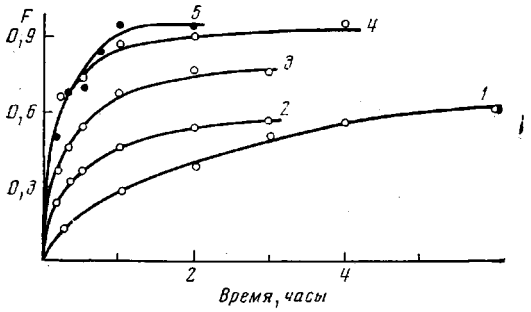


Рис. 3

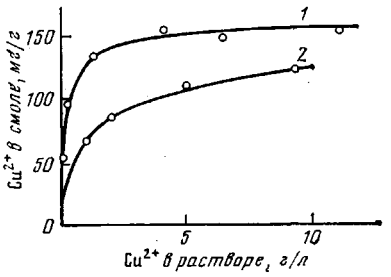


Рис. 5

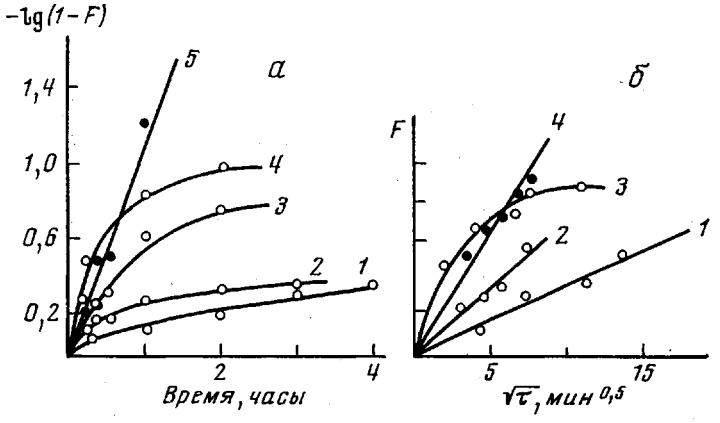


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость степени омыления F от продолжительности реакции: *1* – 20, *2* – 30, *3* – 40, *4* – 50, *5* – 60°

Рис. 4. Реакция омыления в координатах химической (*а*) и гелевой (*б*) кинетики: *1* – 20, *2* – 30, *3* – 40, *4* – 50, *5* – 60°

Рис. 5. Изотерма сорбции Cu^{2+} иминодиацетатными поликомплексонами – монофункциональным АНКБ-50 (*1*) и полифункциональным АНКБ-10 (*2*)

Реакция омыления в координатах химической кинетики $\lg(1-F) = f(\tau)$ представлена на рис. 4, *а*. Линейный характер кривой омыления при 60° свидетельствует о превалирующей роли химической реакции при этой температуре с $k_р = 6{,}53 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$. Реакция омыления в координатах гелевой кинетики $F = f(\sqrt{\tau})$ приведена на рис. 4, *б*. Линейная зависимость наблюдается при 20–30°, что свидетельствует о диффузионном механиз-

Влияние соотношения диэфир ИДУ:ХМС на степень аминирования

Мольное соотношение диэфир ИДУ:ХМС	Количество выделившегося хлора, %	Содержание азота в сополимере, %	Степень превращения, %
4,0	9,1	3,63	96,5
3,0	9,0	3,60	95,6
2,5	8,1	3,18	84,5
2,0	5,83	1,64	43,6
1,2 *	–	1,60	42,5

* Введено эквимольное количество гидрокарбоната натрия.

ме реакции. Коэффициенты диффузии равны $4{,}73 \cdot 10^{-6}$ и $14{,}67 \cdot 10^{-6}$ (для 20 и 30°). Величина эффективной энергии активации процесса, рассчитанная по зависимости $\lg \overline{D} = f(1/T)$, равна 6 *ккал/моль*. Диффузионный характер реакции при низких температурах обусловлен малой скоростью набухания аминированного сополимера в водном растворе NaOH. Сродство сополимера к омыляющему раствору повышается по мере замещения эфирных метильных групп на карбоксильные.

Омыленный продукт представляет собой монофункциональный поликомплексон с группами иминодиуксусной кислоты. По данным элементного анализа, поликомплексон содержит 2 карбоксильные группы на 1 атом азота.

На рис. 5 приведены начальные участки изотерм сорбции меди синтезированными поликомплексонами. За счет монофункциональной структуры хелоновый ионит имеет более высокие сорбционные показатели в области малых концентраций сорбируемого вещества, что существенно для увеличения полноты извлечения ионов сорбируемых элементов в процессах гидрометаллургии. Сорбционная емкость хелонового сорбента по меди достигает 140—150 *мг/г*, причем за 8 час. контакта сорбируется 100—110 *мг/г*. Десорбция осуществляется раствором серной кислоты (100 *г/л*) и проходит на 95%.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
21 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *Р. Херинг*, Хелатообразующие ионообменники, «Мир», 1971, стр. 224.
2. *W. Churchmann*, J. Chem. Proc., *25*, 50, 1952.
3. *A. Buist, T. O'Brien*, J. Chromatogr., *29*, 398, 1967.
4. *R. Hering*, Z. Chem., *5*, 149, 1965.
5. *Г. Ф. Ярошенко, Н. М. Хавченко, Л. М. Тимакова, В. Я. Темкина*, Ж. органич. химии, *10*, 457, 1974.
6. *Н. Б. Галицкая, И. Г. Стебенева, А. А. Лобачев*, Сб. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, НИИТЭХим, 1974, стр. 8.
7. *В. В. Коршак, Ю. А. Лейкин, Ж. С. Амелина, А. П. Поликарпова*, Высокомолек. соед., *Б17*, 440, 1975.
8. *G. E. Boyd, A. Adamson*, J. Amer. Chem. Soc., *69*, 2827, 1947.

УДК 541.64:539.26

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ И ОЛИГОМЕРОВ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Ребров А. В., Овчинников Ю. К., Мальчевская Т. Д., Аркина С. Н., Маркова Г. С., Бакеев Н. Ф., Кузьминский А. С.

Исследование пространственно-сетчатых сополимеров (резин), образующихся в процессе привитой полимеризации непредельных соединений в среде эластомера, методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУР) дает возможность обнаружить микрогетерогенность структуры и оценить размеры дисперсной фазы вулканизующего агента [1, 2].

В данной работе продолжено изучение методом МУР структуры вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-26 и полимеризационноспособного олигоэфиракрилата (ОЭА), тетраметакрилат-*бис*-(глицерин)фталата (ТМГФ-11).