

УДК 541(64+183.12):547.538.141

**ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫЕ АЗОТ- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ  
ИОНİТЫ НА ОСНОВЕ МАКРОСЕТЧАТЫХ  
СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА**

*Ергожин Е. Е., Нурходжаева З. А., Рафиков С. Р.,  
Продиус Л. Н.*

Найдены оптимальные условия синтеза фосфорнокислотных катионитов, азот- и фосфорсодержащих амфотерных ионитов, изучены их свойства и строение. Исследована реакция фосфорилирования исходных и хлорметилированных сополимеров стирола и некоторых дивинильных соединений с различным расстоянием между кратными связями. Химической модификацией незамещенных хлорметильных групп в фосфорсодержащих полимерах пиридинкарбоновыми кислотами и их нитрилами получены амфотерные ионообменники с достаточно высокой химической и термической стойкостью и механической прочностью. Проведено сравнительное изучение кинетики сорбции уранил-иона на обычных и макросетчатых фосфорнокислотных полизеэлектролитах. Найдено, что константа устойчивости комплекса  $UO_2^{2+}$  с функциональными группами полиамфолита на порядок выше, чем с исходным фосфорнокислотным катионитом.

Одной из важнейших проблем в области химии высокомолекулярных соединений является разработка методов синтеза новых селективных ионообменных полимеров с заданными свойствами и структурами. Среди них важное место занимают фосфорсодержащие полизеэлектролиты, способные избирательно сорбировать из раствора ионы урана, тория и др. [1]. Для получения таких ионитов широко применяют методы поликонденсации, полимеризации и химического превращения. Достигнутые успехи в этой области и перспективы их развития обобщены в работах [2–4]. Существенными недостатками фосфорнокислотных ионитов являются малоудовлетворительные кинетические свойства, многостадийность и сложность получения исходных мономеров и полимеров на их основе. Применение в качестве исходного продукта макроциркостных сополимеров стирола и дивинилбензола (ДВБ) также не решает проблемы повышения скорости ионного обмена при сорбции ионов большого размера [5, 6].

Настоящая работа посвящена синтезу макросетчатых фосфорнокислотных катионитов, азот- и фосфорсодержащих амфотерных ионообменников путем полимераналогичных превращений сополимеров стирола с некоторыми дивинильными соединениями с различным расстоянием между кратными связями. Применение таких диенов позволяет регулировать размер ячеек трехмерной сетки, их проницаемость и скорость ионного обмена. В качестве дивинильных соединений нами использованы этилен-, гексаметилен- и декаметилендиметакриламиды, диметакриловые эфиры диоксидифенилсульфона и диоксидифенилсульфоксида, диметакриламиды *m*-фенилендиамина, диаминодифенилового эфира, диаминодифенилметана и диаминодифенилсульфида.

Исходные полимеры получали сополимеризацией стирола с 4, 8, 12 и 16% (от веса основного мономера) *N,N'*-алкилен- [7] или *N,N'*-арилендиметакриламида [8], диметакрилового эфира указанных серосодержащих диоксибензолов [9] в супен-

зии. Соотношение органической и водной фаз составляло 1 : 6. Реакцию проводили при 75–80° (3 часа) и 90–95° (6 час.). По окончании процесса смесь охлаждали, гранулы отфильтровывали, экстрагировали метиловым спиртом в аппарате Сокслета, рассеивали, отбирая фракцию с размером 0,25–0,50 м.м.

Полученные сополимеры хлорметилировали с помощьюmonoхлордиметилового эфира в присутствии  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{ZnCl}_2$  при 55° в течение 3 час. по методике, описанной в работах [10, 11]. Содержание хлора в полимере составляет 23,0–24,3%.

Исходные и хлорметилированные макросетчатые сополимеры стирола и дивинильных соединений фосфорилировали  $\text{PCl}_3$  в присутствии безводного  $\text{AlCl}_3$ . Для этого в колбу, снабженную обратным холодильником, контактным термометром, делительной воронкой и пробоотборником, загружали 5 г полимера с размером гранул 0,25–0,50 м.м., 30 мл свежеперегнанного  $\text{PCl}_3$  и после достижения максимальной степени набухания в реакционную смесь вводили 12,8 г  $\text{AlCl}_3$ , а затем при интенсивном перемешивании нагревали 5 час. при 75°. По окончании реакции массу охлаждали, отфильтровывали, фосфорилированный полимер омыляли дистиллированной водой и окисляли 25%-ным водным раствором  $\text{HNO}_3$  в течение 8 час. при 60° [12–15].

Для получения азот- и фосфорсодержащих амфотерных ионитов незамещенные  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -группы в частично фосфорилированном хлорметилированном сополимере (степень превращения 40–70%) аминировали различными изомерами пиридинкарбоновых кислот и их нитрилами в среде ДМФ при 100° в течение 8 час. [16]. При фосфорилировании исходного полимера до степени конверсии 50–60% свободные фенильные ядра хлорметилировали и аминировали аналогичным образом [12, 17, 18].

Во всех случаях степень фосфорилирования и аминирования определяли по содержанию фосфора, азота, остаточного хлора, катионообменной и анионообменной емкостей конечных продуктов по фосфорнокислотным, карбоксильным и сильноосновным группам.

Основные физико-химические характеристики синтезированных сетчатых полиелектролитов определяли по методикам, описанным в работах [19, 20].

Сорбцию уранил-иона сорбентами в  $\text{Na}^+$ -форме изучали по известной методике [21, 22]. После наступления равновесия фазы разделяли центрифугированием. Концентрацию равновесного раствора определяли в присутствии арсеназо-III на ФЭК-М [23]. На основе экспериментальных данных рассчитывали концентрационную константу обмена

$$K = \bar{C}_{\text{UO}_2^{2+}}^{1/2} \cdot C_{\text{Na}^+}^{1/2} / \bar{C}_{\text{Na}^+}^{1/2} \cdot C_{\text{UO}_4^{2-}}^{1/2},$$

где  $\bar{C}$ ,  $C$  – концентрация ионов (моли) в фазе ионита и раствора соответственно, исходя из предположения, что ион ураната связывается двумя функциональными группами. Коэффициент распределения определяли по уравнению

$$K_D = \bar{C}_{\text{UO}_4^{2-}} / C_{\text{UO}_4^{2-}},$$

где  $\bar{C}$ ,  $C$  – концентрация уранил-иона ( $\text{мг-экв/г}$ ) в сорбенте (в пересчете на сухой вес) и в 1 мл раствора соответственно. Степень заполнения ионита находили из соотношения

$$F = \bar{C}_t / \bar{C}_0,$$

где  $\bar{C}_0$ ,  $\bar{C}_t$  – полная обменная емкость и емкость к моменту времени  $t$  по уранил-иону. Коэффициент диффузии  $D$  рассчитывали по уравнению

$$D = B_t \cdot r^2 / t \cdot \pi^2,$$

используя таблицу зависимости  $B_t$  от  $F$  для малых значений  $F$  [24]. Значение энергии активации находили по зависимости  $\lg D - 1/T$  графическим методом.

Полиелектролиты в  $\text{Na}^+$ -форме насыщали ураном из ацетатно-нитратных растворов (1,3 М  $\text{NaNO}_3$ ; 0,7 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; 0,5 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) с различным содержанием  $\text{UO}_2^{2+}$  (рН 4,2). Концентрация свободных ацетатных ионов составляла 0,37 моль/л. Солевым фоном в изучаемой среде служили нитраты.

Десорбцию уранил-иона проводили растворами  $\text{HNO}_3$  различной концентрации и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  [23]. Концентрацию уранил-иона в растворах  $\text{HNO}_3$  определяли потенциометрическим методом на приборе «ЛПУ-01», используя каломельный и стеклянный электроды [25].

ИК-спектры исходных и насыщенных уранил-ионом полимеров записывали на спектрофотометре «UR-10» в виде таблеток с КBr.

Введение функциональных групп можно осуществить путем фосфорилирования исходных или галогенметилированных макромолекул треххлористым фосфором в присутствии хлоридов металлов с последующим гидролизом и окислением продуктов реакции. В своих исследованиях мы использовали оба метода.

С целью установления оптимальных условий синтеза подробно изучали влияние соотношения реагирующих компонентов, температуры, продолжительности процесса, количества и природы катализатора и дивинильного соединения на степень фосфорилирования полимеров.

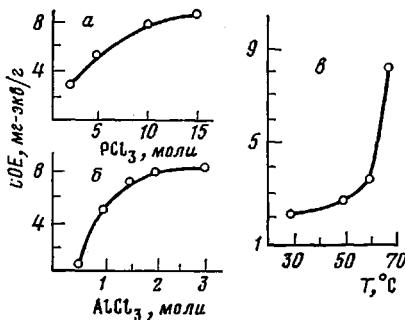


Рис. 1

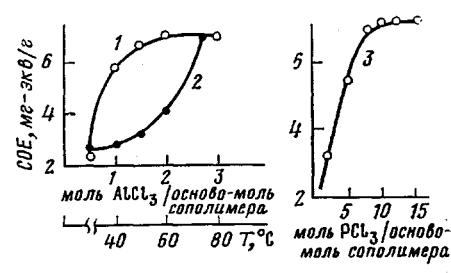


Рис. 2

Рис. 1. Влияние количества  $\text{PCl}_3$  (а),  $\text{AlCl}_3$  (б) и температуры (в) на статическую обменную емкость (СОЕ) фосфорнокислых катионитов на основе исходных макросетчатых сополимеров

Рис. 2. Зависимость статической обменной емкости катионита от количества катализатора (1), температуры (2) и  $\text{PCl}_3$  (3) в реакции фосфорилирования хлорметилированных сополимеров стирола и диметакрилового эфира диоксидифенилсульфоксида (8%)

Показано, что после предварительного набухания сополимеров в  $\text{PCl}_3$ , дихлорэтане и диоксане обменные емкости конечных продуктов составляют 7,8; 2,6 и 0,24 мг-экв/г соответственно. Поэтому в качестве среды для предварительного набухания и последующего фосфорилирующего агента использовали  $\text{PCl}_3$ . В процессе синтеза соотношения полимер :  $\text{PCl}_3$  варьировали в широких пределах (рис. 1, а и 2). В присутствии 10 молей  $\text{PCl}_3$  на один моль сополимера емкость катионита достигает максимальной величины. Дальнейшее увеличение количества  $\text{PCl}_3$  в реакционной смеси не влияет на содержание фосфора и обменную емкость полиэлектролита [13–15].

При температуре кипения  $\text{PCl}_3$  емкости ионитов на основе исходных и хлорметилированных полимеров достигают наиболее высокого значения и составляют 8,0 и 7,0 мг-экв/г соответственно (рис. 1, в и 2).

С увеличением содержания  $\text{AlCl}_3$  (рис. 1, б и 2) в системе емкость фосфорнокислотного катионита постепенно увеличивается и в присутствии 2 молей  $\text{AlCl}_3$  она достигает 8,1 (для исходного) и 7,2 мг-экв/г (для хлорметилированного).

Значительное влияние на степень фосфорилирования макросетчатых сополимеров оказывает количество и природа дивинильных соединений. Например, в случае хлорметилированных сополимеров стирола с арилендиметакрилатами и диметакриловым эфиром серосодержащих диоксифенолов реакция протекает быстрее и достигается более высокая степень превращения по сравнению с сополимерами стирола с алкилендиметакрилатами. Это можно объяснить различной конформацией спицовых полимеров и жесткостью пространственных сеток. Сопоставление кинетических кривых (рис. 3), полученных на хлорметилированном сополимере стирола с гексаметилендиметакрилатом (ГМДМА) (кривая 3), диметакриловым эфиром диоксидифенилсульфона (ДМС) (кривая 2) и *m*-фенилендиметакрилатом (ФДМА) (кривая 4), показало, что фосфорилирование лучше протекает на полимерах, в которых спицующий агент имеет бензольные кольца. Обменная емкость катионита уменьшается с увеличением количества дивинильного соединения в сополимере (кривые 3 и 4). Величины статической обменной емкости, определенные по содер-

жанию фосфора и потенциометрическим титрованием ионита, оказались незначительно выше величин обменной емкости, установленных алкилметрически [15].

При фосфорилировании исходного и хлорметилированного сополимера стирола с 8% сшивавшего агента в оптимальных условиях емкость катионитов составляет 8,2 и 7,2 мг-экв/г соответственно. Такое расхождение можно объяснить меньшей набухаемостью хлорметилированного полимера в  $\text{PCl}_3$ , чем исходного.

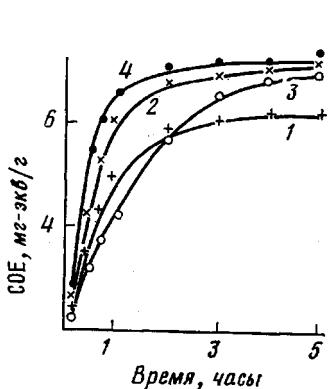


Рис. 3

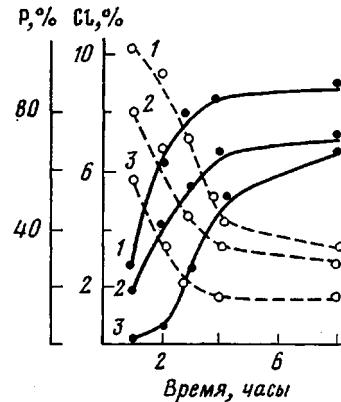


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые фосфорилирования в оптимальных условиях сополимеров стирола с диметакриловым эфирем диоксидифенилсульфона; 1 - ДМС, 12%; 2 - ДМС, 8%; 3 - ГМДМА, 8%; 4 - ФДМА, 8%

Рис. 4. Зависимость степени превращения полимера от времени при аминировании изоникотиновой (1), никотиновой (2) и николиновой кислотой (3) по азоту (сплошная) и остаточному хлору (пунктир)

Фосфорилированные сополимеры после гидролиза сохраняют сферическую форму и приобретают способность набухать в воде, в растворах кислот и щелочей. Емкость полученного ионита составляет 5,8 мг-экв/г (содержание фосфора 17,36%). Кривая потенциометрического титрования подтверждает, что продукт гидролиза фосфорилированных исходных сополимеров представляет собой слабую одноосновную полимерную кислоту. Она по свойствам не отличается от низкомолекулярных алкил- или арилфосфинистой кислот. После окисления обменная емкость катионитов по 0,1 н. раствору  $\text{NaOH}$  возрастает до 7,6–8,2 мг-экв/г. Увеличивается набухаемость полимера в воде, в растворах кислот и щелочей. Кривая потенциометрического титрования показывает, что в процессе окисления полифосфинистая кислота превращается в двухосновную полимерную фосфиновую кислоту с  $\text{pK}_{\alpha_1}=3,5$  и  $\text{pK}_{\alpha_2}=6,8$  [13–15].

Омыление продуктов взаимодействия хлорметилированных макросетчатых сополимеров стирола с  $\text{PCl}_3$ , приводит также к образованию групп фосфинистой кислоты (содержание фосфора 11,5–12,1%, обменная емкость 5,0–6,1 мг-экв/г). При окислении полученного продукта обменная емкость катионита возрастает до 7,2 мг-экв/г и возникает двухосновная полимерная кислота с  $\text{pK}_{\alpha_1}=4,4$  и  $\text{pK}_{\alpha_2}=7,7$  [15].

Сравнение показывает, что  $\text{pK}_{\alpha_1}$  синтезированных и известных фосфорсодержащих катионитов выше  $\text{pK}_{\alpha_1}$  аналогичных низкомолекулярных кислот, и по степени ионизации они занимают промежуточные положения между слабо- (КБ-4) и сильноакислотными (КУ-1, КУ-2) ионитами. Замена фенильного радикала на бензильный в синтезированных катионитах приводит к повышению значений  $\text{pK}_{\alpha_1}$  и  $\text{pK}_{\alpha_2}$  [14, 26].

Фосфорнокислотные катиониты характеризуются сравнительно низкой

набухаемостью в воде. Наличие в структуре полимера наряду с  $-PO(OH)_2$  сильноосновных анионообменных групп способствует повышению набухаемости сорбента и улучшению кинетики сорбции. Поэтому незамещенные хлорметильные группы в частично фосфорилированных макросетчатых сополимерах стирола с длинноцепочечными диенами аминировали в среде ДМФ пиридинкарбоновыми кислотами и их нитрилами [21]. Найдено,

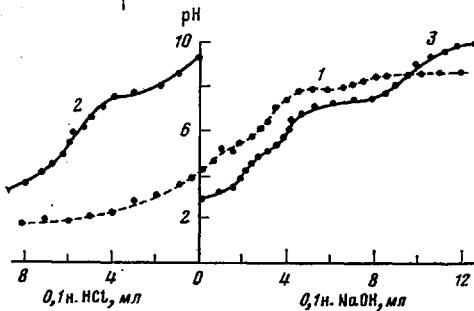


Рис. 5. Кривые потенциометрического титрования амфотерного ионита во внутрисолевой форме (1), по основным (2) и кислотным группам (3)

что максимальная степень превращения, определенная по остаточному хлору и введенному азоту, достигается при соотношении полимер : кислота = 1 : 3 и температуре 100°. Из рис. 4 видно, что через 30 мин. степень превращения полимера в реакции с изоникотиновой кислотой составляет 26, с никотиновой — 18, а с пиколиновой — 0 %. Максимальная конверсия с изоникотиновой кислотой может достигать 88 %, тогда как с никотиновой и пиколиновой не более 70 и 66 % соответственно. Очевидно, при аминировании указанными кислотами решающим фактором является не основность амина, а пространственная конфигурация. В табл. 1 представлены основные показатели синтезированных ионитов.

Таблица 1

Некоторые показатели амфотерных ионитов

Диен	P, %	N, %	Статическая обменная емкость, мг-экв/г *				pK <sub>a</sub> *			
			1	2	3	4	1	2	3	4
ДВБ	5,7	2,8	0,71	1,6	2,7	2,4	2,9	4,9	6,8	7,5
ДМС	12,39	1,54	0,92	1,6	4,8	1,01	3,4	5,0	7,1	7,4
ГМДМА	12,40	1,61	1,00	1,8	4,8	1,60	3,2	5,0	7,1	7,4

\* 1—4 — данные по первой ступени диссоциации фосфорнокислотных групп, COOH-группам, по второй ступени диссоциации и N<sup>+</sup>-группам соответственно.

Катионообменная емкость по фосфорнокислотным группам первой и второй ступени диссоциации, по карбоксильной группе и анионообменная емкость по четвертичным пиридиниевым группам, рассчитанные по элементному анализу, определенные алкалиметрически и найденные из кривых потенциометрического титрования, практически совпадают.

Известно, что полимеры, содержащие сильноосновные и сильнокислотные группы, ионизованы в широкой области значений pH и способны образовывать внутрисолевые связи. Наличие таких связей установлено и для макромолекул с слабокислотными и слабоосновными группами [27, 28]. На рис. 5 приведены кривые потенциометрического титрования ионита во внутрисолевой форме (кривая 1) и ионита, обработанного спиртовыми растворами до полного расщепления внутрисолевых связей (кривые 2, 3). Как видно из рисунка, кривая потенциометрического титрования специально обработанного ионита имеет четыре четких перегиба, со-

ответствующих диссоциации функциональных групп. Исследование изменения набухаемости ионита в зависимости от pH среды (рис. 6) показало, что область существования во внутристолевой форме, которой соответствует минимум набухаемости, наблюдается при значениях pH 5–6 [17].

Для синтезированных макросетчатых фосфорнокислотных катионитов определена [15] химическая устойчивость в 5 н. растворах NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 10%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (табл. 2). Определена химическая устойчивость катиони-

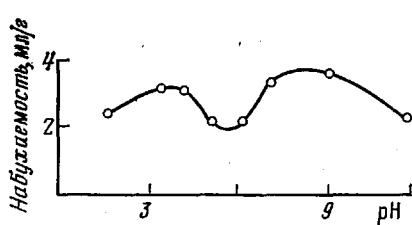


Рис. 6

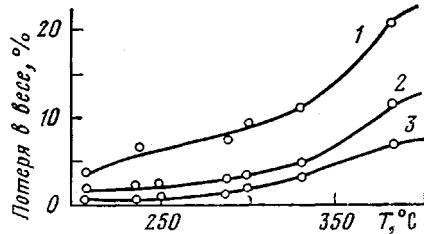


Рис. 7

Рис. 6. Влияние pH раствора на набухаемость амфотерного ионита  
Рис. 7. Изменение веса фосфорнокислых (3) и амфотерных ионитов (1, 2) в зависимости от температуры: 1 — ионит на основе изоникотиновой, 2 — николиновой кислот

тов, полученных непосредственным фосфорилированием. Емкость и набухаемость синтезированных катионитов после обработки растворами практически не изменяются. Для некоторых образцов катионитов наблюдается незначительное повышение статической обменной емкости. По-видимому, в процессе обработки растворами происходит дальнейший гидролиз остаточных PCl<sub>2</sub>- и окисление P(OH)<sub>2</sub>-групп.

Таблица 2

Химическая устойчивость фосфорнокислых катионитов  
(Содержание диена в исходной смеси 8%; обработка NaOH и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 98°, 30 мин.; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при 25°, 24 часа)

Диен	Статическая обменная емкость, мг-экв/г				Диен	Статическая обменная емкость, мг-экв/г				
	исход-ная	после обработки				исход-ная	после обработки			
		5 н. NaOH	5 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10%-ной H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			5 н. NaOH	5 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10%-ной H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
ГМДМА *	7,90	8,25	7,98	7,83	ГМДМА	6,90	6,70	6,70	6,92	
ДМС *	8,10	8,05	8,10	8,10	ДМС	7,00	6,85	6,92	7,00	
ФДМА *	8,10	7,80	7,98	8,10	ФДМА	7,00	6,80	6,90	7,00	

\* Катиониты получены фосфорилированием исходных сополимеров.

В табл. 3 приведены данные по изменению анионообменной емкости фосфор- и азотсодержащих амфотерных ионитов.

Термическую стойкость катионитов в воде изучали в H<sup>+</sup>-форме по методике [29] (табл. 4). С увеличением температуры обменная емкость понижается. Начиная со 120° идет отщепление ионогенной группы, на что указывает появление ионов PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в фильтрате. С повышением температуры от 100 до 200° незначительно увеличивается величина истинной плотности и понижается набухаемость катионита. Следует отметить, что более термостойкими оказались катиониты на основе стирола с ДМС и ФДМА, а катиониты на основе хлорметилированных сополимеров стирола с алкилендиметакрилатами менее устойчивы [15].

Таблица 3

## Химическая стойкость полиамфолитов

Кислоты	Исходная статическая обменная емкость, мг-экв/г	Изменение статической обменной емкости (%) после 30 мин. обработки при 98° растворами		Набухаемость *, мл/г
		5 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 н. HNO <sub>3</sub>	
Пиколиновая	1,9	94,8	91,7	2,0/1,9
Никотиновая	2,0	91,5	92,6	2,1/2,1
Изоникотиновая	2,5	94,1	93,1	2,5/2,2

\* В числителе — исходная, в знаменателе — после обработки.

Таблица 4

Термоустойчивость фосфорнокислых катионитов  
(Содержание диена в исходной смеси 8%)

Диен	Статическая обменная емкость, мг-экв/г					$\frac{COE_{\text{посл}}}{COE_{\text{исх}}} \cdot 100\%$			
	исходная	после обработки при				100°	120°	150°	180°
		100°	120°	150°	180°				
ГМДМА *	7,90	7,90	7,68	7,43	7,05	100,0	97,0	94,0	89,2
ДМС *	8,10	8,21	8,00	7,93	7,80	100,0	98,7	98,0	96,3
ФДМА *	8,10	8,10	7,98	7,60	7,29	100,0	98,5	93,8	90,0
ГМДМА	6,90	6,90	6,54	6,70	6,40	100,0	97,6	97,1	92,7
ДМС	7,00	7,00	6,92	6,83	6,62	100,0	98,5	97,5	94,5
ФДМА	7,00	7,00	6,87	6,79	6,58	100,0	98,1	97,0	94,0

\* Катиониты, полученные непосредственным фосфорилированием исходных сополимеров.

В качестве критерия термической стойкости амфотерных ионитов взята температура, при которой не наблюдается отщепление функциональных групп и потери веса. Как видно из рис. 7, введение в полимер групп четвертичных пиридиниевых оснований понижает термическую стойкость последнего. Так, если потеря веса фосфорнокислотного катионита при 300° на воздухе составляет 1,5%, то азот- и фосфорсодержащие полимеры теряют при этой же температуре 7,7% веса. Понижение веса на 1,5–3,0% для данного полимера наблюдается при температуре 220°. Отщепление фосфорнокислотных групп наблюдается при 310°. Потеря веса полимеров до 200° незначительна, не превышает 1,0–1,5% и может быть отнесена за счет потери воды [17].

В ИК-спектре катионита с группами фосфинистой кислоты присутствуют характеристические полосы поглощения плоскостных деформационных колебаний связи P—OH ( $995 \text{ см}^{-1}$ ), P=O ( $1150 \text{ см}^{-1}$ ) и арилзамещенных ионных фосфатных групп ( $1090 \text{ см}^{-1}$ ). В спектре фосфиновокислотных катионаобменников имеются частоты плоскостных ( $1010 \text{ см}^{-1}$ ) и неплоскостных деформационных колебаний OH-групп, валентных колебаний —P—OH— ( $945 \text{ см}^{-1}$ ), P=O-групп при водородной связи ( $1160 \text{ см}^{-1}$ ) и OH-групп в PO(OH)<sub>2</sub>, связанных водородными связями в полиассоциатах ( $2300 \text{ см}^{-1}$ ) [33]. При переводе катионита в Na<sup>+</sup>-форму последняя полоса исчезает. Частоты симметричных колебаний PO<sub>2</sub><sup>2-</sup>-групп смешаются в область 930 и  $1020$ – $2065 \text{ см}^{-1}$ . Область  $1590$ – $1680 \text{ см}^{-1}$  состоит из перекрывающихся полос поглощения валентных колебаний C=O в сложных амидах ( $1640 \text{ см}^{-1}$ ), COOH, связанных внутренними водородными связями ( $1655$ – $1660 \text{ см}^{-1}$ ); частота при  $1587 \text{ см}^{-1}$  характерна для гетероцикла. Наличие в спектре полученных ионитов полосы  $840 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует

также о вступлении ионогенных групп в *пара*-положение бензольных колец сополимеров [13–15, 17].

Синтезированные высокопроницаемые фосфорнокислотные, азот- и фосфорсодержащие полiamфолиты в  $\text{Na}^+$ -форме использованы для сорбции уранил-иона [17, 21].

На рис. 8, *a* показана зависимость концентрационной константы обмена от степени заполнения сорбента сорбируемым ионом. Как видно из рисунка, при замене спивающего агента ДВБ на ГМДМА или ДМС зна-

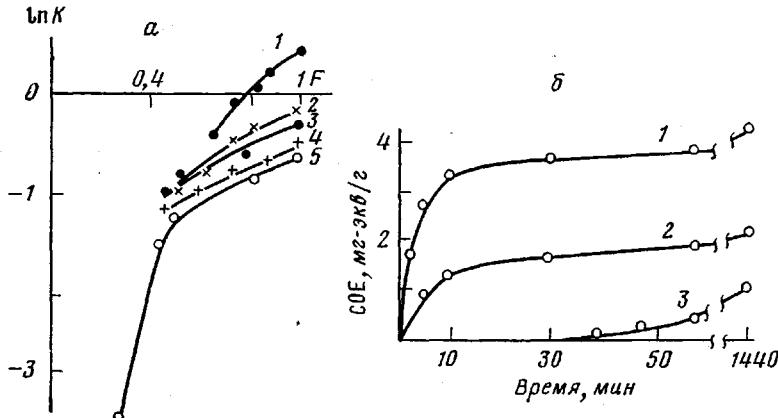


Рис. 8. Зависимости величины  $\ln K$  от  $F$  катионитов (*а*) и статической обменной емкости от времени (*б*):

*а:* 1, 4 — катиониты на основе сополимеров стирола с ДМС; 2, 3 — с ГМДМА; 5 — с ДВБ;  
*б:* 1 — амфолит; 2 — катионит макросетчатой структуры; 3 — КБ4-2П

чительно увеличивается коэффициент избирательности, что является отклонением от стандартного поведения ионитов и свидетельствует как о комплексообразовании, так и дополнительном взаимодействии типа сорбент — сорбат.

С целью определения влияния природы функциональных групп на сорбционные свойства изучали ионообменные характеристики ионитов, содержащих только фосфорнокислотные или карбоксильные группы, а также амфотерных ионообменников на основе сополимеров стирола с ДВБ, ГМДМА и ДМС с фосфорнокислотными и пиридинкарбоновыми функциональными группами. На рис. 8, *б* представлены кривые зависимости обменной емкости по  $\text{UO}_2^{2+}$  от продолжительности контакта с раствором. Ионообменная емкость карбоксильного катионита КБ-4-2П по уранил-иону не превышает единицы, фосфорнокислотного макросетчатой структуры — несколько выше 2 мг-экв./г. Емкость резко возрастает при наличии в структуре ионита одновременно четырех типов функциональных групп, имеющих различные термодинамические характеристики: фосфорнокислотных, карбоксильных и групп четвертичных аммониевых оснований. На рис. 9 показана зависимость избирательности от степени заполнения уранил-ионом амфотерного ионита макросетчатой структуры и содержания ДВБ. Вследствие химической неоднородности сорбента, обусловленной наличием гетероатомов в молекуле диена, избирательность макросетчатого ионообменника резко возрастает по сравнению с ионитом на основе сополимера стирола с ДВБ, содержащего те же функциональные группы.

О скорости протекания сорбционных процессов можно судить по зависимости значения коэффициента распределения и степени заполнения от времени. На рис. 10, *а* показано, что структура исходного полимера оказывает определяющее влияние на скорость обмена ионов между ионитом и внешним раствором. Как видно из рис. 10, *б*, через 5 мин. контакта с раствором коэффициент распределения для катионита макросетчатой

структуры составляет 0,45—0,65, в то время как для аналога, содержащего ДВБ, он равен 0,089 при pH 4,12. На процесс сорбции существенно влияет pH среды. Данные зависимости коэффициента распределения  $K_D$  и концентрационной константы обмена  $K$  от pH для амфотерного ионита с 8% диена приведены в табл. 5.

Как видно, максимальное значение константы обмена достигается при  $pH \approx 2$ . Для качественной оценки кинетики сорбции уранил-ионов азот- и фосфорсодержащими ионитами определяли коэффициенты внутренней

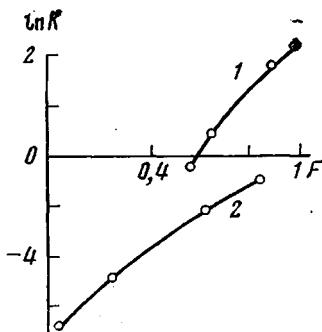


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость величины  $\ln K$  от  $F$ : 1 — амфолит на основе сополимеров стирола с ДМС, 2 — с ДВБ

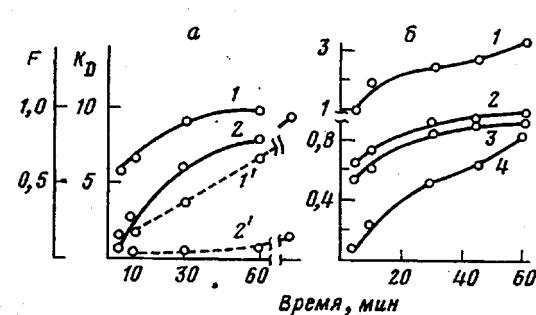


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость  $K_D$  и  $F$  от времени:  
а — амфолит на основе сополимеров стирола с ДМС (1, 1') и с ДВБ (2, 2') (pH 1,65); б — амфолит на основе сополимеров стирола с ДМС (1), катиониты на основе сополимеров стирола с ГМДМА (2), с ДВБ (3), с ГМДМА (4) (pH 4,12)

диффузии сорбируемых ионов ионитами различной структуры. Предварительными опытами было установлено, что диффузия внутри гранулы сорбента является лимитирующей (табл. 6).

Значения  $D$  для ионитов, содержащих ДМС и ГМДМА, сопоставимы, что означает приблизительно одинаковую проницаемость исследуемых сорбентов, которая на один-два порядка выше, чем у ионитов, содержащих ДВБ. Коэффициент диффузии уранил-иона в гранулах амфотерного ионита возрастает, очевидно, за счет более высокой набухаемости, обусловленной наличием анионообменных групп. По температурной зависимости логарифмов коэффициентов диффузии от обратной температуры определяли энергию активации, лежащую в пределах 2,7—4,2 ккал/моль (рис. 11).

Таблица 5

Зависимость  $K_D$  и  $K$  от pH раствора

Время	Значения $K_D$ и $K$ при pH			
	0,15	1,42	1,65	4,12
5 сек.	0,0712	0,1296	1,1355	0,0987
10 сек.	0,1296	0,7239	1,4701	1,4887
30 сек.	0,3791	3,0860	3,7970	1,8290
60 сек.	0,6305	4,7068	6,8810	2,2772
24 часа	1,6910	6,8809	9,3437	3,7971

#### Коэффициент распределения

5 сек.	0,0712	0,1296	1,1355	0,0987
10 сек.	0,1296	0,7239	1,4701	1,4887
30 сек.	0,3791	3,0860	3,7970	1,8290
60 сек.	0,6305	4,7068	6,8810	2,2772
24 часа	1,6910	6,8809	9,3437	3,7971

#### Концентрационная константа обмена

1	0,2273	1,7030	11,7044	2,4440
---	--------	--------	---------	--------

Процессы комплексообразования на фосфорсодержащем катионите на основе сополимера стирола с ДМС и амфолите с пиридинкарбоновыми группами изучали методом ионообменного равновесия. Известно, что при pH 4,0 уран практически находится в виде триацетатных комплексных ионов [30]. Если  $[UO_2R_2][CH_3COO^-]^3/[UO_2(CH_3COO^-)_3] = M$ , то в случае протекания процесса сорбции урана ионитами зависимость величины  $\lg [R^-]^2$  от  $\lg M$  должна быть представлена прямой линией. Точка пере-

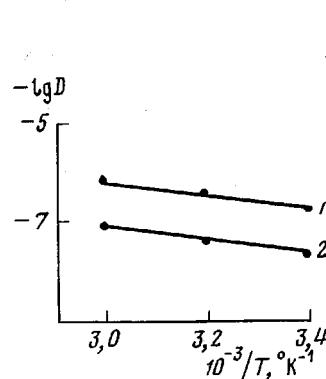


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость  $\lg D$  от температуры: 1 — макросетчатый амфолит, 2 — катионит

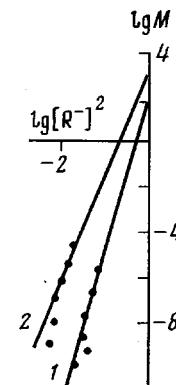


Рис. 12

Рис. 12. Зависимость  $\lg [R^-]^2$  от  $\lg M$ : 1 — катионит, 2 — амфолит

сечения этой линии с осью ординат, на которой отложены значения  $\lg M$ , соответствует величине логарифма константы равновесия суммарной реакции. Зная значения  $K_1$  ( $K_1 = 3,5 \cdot 10^6$ ), константы устойчивости ацетатного комплекса уринала [1], по уравнению  $K_3 = K_2/K_1$  можно рассчитать значение константы комплексообразования.

#### Таблица 6

Некоторые химические характеристики сорбции  $UO_2^{2+}$  ионитами различной структуры

Диен, %	Функциональная группа	$K_{\text{наб}}$	Время, сек.	Статическая обменная емкость по $UO_2^{2+}$ , мг-экв/г	$F$	$D$ , см <sup>2</sup> /сек
ДВБ	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ -\text{P}=\text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	1,8	300	1,16	0,08	$1,17 \cdot 10^{-10}$
			600		0,25	$5,60 \cdot 10^{-9}$
			1800		0,48	$7,6 \cdot 10^{-9}$
ДМС	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ -\text{P}=\text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	2,6	180	2,5	0,34	$5,2 \cdot 10^{-8}$
			300		0,53	$8,9 \cdot 10^{-8}$
			600		0,64	$7,1 \cdot 10^{-8}$
ДМС	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{P}=\text{O} \\   \\ \text{OH} \\ -\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} \end{array}$	3,0	180	4,38	0,45	$10 \cdot 10^{-7}$
			300		0,65	$1,5 \cdot 10^{-7}$
			600		0,94	$1,2 \cdot 10^{-7}$
ГМДМА	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ -\text{P}=\text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	3,2	180	3,75	0,31	$5,1 \cdot 10^{-8}$
			300		0,46	$6,8 \cdot 10^{-8}$
			600		0,56	$5,9 \cdot 10^{-8}$

На рис. 12 представлена зависимость  $\lg M$  от  $\lg [R^-]^2$  для фосфорнокислотного катионита и амфолита (кривые 1 и 2). Значения констант комплексообразования исследуемых ионитов приведены ниже.

Функциональная группа	$-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{P=O}}}$	$-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{P=O}}}$	$-\text{+NC}_2\text{H}_5\text{COOH}$
pK	3,9	3,4	
$K_3$	501	1585	
$K_2$	$1,7 \cdot 10^9$	$5,5 \cdot 10^{10}$	

По величинам констант устойчивости можно сделать вывод, что фосфорсодержащие иониты образуют прочные комплексы с уранилом, причем константа устойчивости возрастает на порядок при введении в полимер пиридинкарбоновых групп. В ИК-спектрах [21] катионита на основе со-полимера стирола с ГМДМА просматриваются характерные полосы поглощения фосфорильной группы, которые отсутствуют в спектре полимера. Полосы, лежащие в области  $930-1120 \text{ см}^{-1}$ , относятся к симметричным и асимметричным колебаниям ( $\text{H})\text{O}-\text{PO}(\text{H})$ -групп. При насыщении катионита ураном исчезает полоса поглощения карбоксильных групп при  $1620-1650 \text{ см}^{-1}$ , наблюдается увеличение интенсивности полосы в области  $920-960 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, вызванное наложением антисимметричных валентных колебаний иона уранила с частотой  $925-940 \text{ см}^{-1}$  [1]. Интенсивность полосы поглощения  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -группы с частотой 670 и  $1270 \text{ см}^{-1}$  уменьшается после введения фосфорильных групп. Неполное исчезновение этих частот свидетельствует о наличии остаточных незамещенных хлорметильных групп. Появляются валентные колебания группы  $\text{P=O}$  в области  $1165-1180 \text{ см}^{-1}$ . В спектре наблюдается полоса поглощения, характерная для ионов  $\text{R}-\text{PO}_2^-$ , широкая полоса в области  $920-1080 \text{ см}^{-1}$  после введения пиридинкарбоновых кислот, а также четко проявляются валентные колебания карбоксильных групп в области  $1650-1670 \text{ см}^{-1}$ . При насыщении ураном наблюдается смещение пика в длинночастотную область  $1620 \text{ см}^{-1}$ . Полосы в области 1080 и  $1180 \text{ см}^{-1}$  становятся менее интенсивными. Спектры обоих ионитов, насыщенных ураном, содержат полосу с частотой  $925-930 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об образовании координационных связей между ионами уранила и функциональными группами.

Дополнительные сведения о взаимодействии системы сорбент — сорбат может дать исследование процесса десорбции уранила. Известно, что координационная связь разрушается растворами кислот [31]. Для извлечения сорбированного уранил-иона использовали 0,1 и 0,01 н. растворы  $\text{HNO}_3$ . Из кривых потенциометрического титрования 0,01 н. раствором  $\text{NaOH}$  видно, что в области pH 6,0 наблюдается явление опалесценции, обусловленное образованием диураната натрия. Десорбцией урана из катионита при  $20^\circ$  извлекается 40% сорбированного иона [21].

При повышении температуры до  $40^\circ$  удается десорбировать не более 30% уранила. При использовании в качестве десорбента 0,1 н.  $\text{HNO}_3$  элюируется 16% уранила, что, по-видимому, связано с плохой диссоциацией  $\text{UO}_2^{2+}$  в концентрированных кислотных растворах [32].

Если значение константы устойчивости уранила с амфолитом высокое, то процесс десорбции существенно затрудняется. При комнатной температуре 0,01 н. раствора  $\text{HNO}_3$  удается десорбировать 23% уранил-иона.

Неполная десорбция  $\text{UO}_2^{2+}$  растворами кислот свидетельствует об ионно-координационном характере связи иона с ионитом [31], для разрушения которой использовали сильный комплексообразователь  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , образующий с  $\text{UO}_2^{2+}$  прочный комплекс  $K_2 = (1,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-23}$  [32]. Применением 10%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в качестве элюента оказалось возможно извлечь 94% урана из фосфорнокислотного катионита и 68% — из амфолита.

Таким образом, применение дивинильных соединений с различным расстоянием между кратными связями и гибкостью при синтезе фосфор-и азотсодержащих катионитов и цолиамфолитов позволяет регулировать их проницаемость. Наличие в структуре ионита амидных, сложноэфирных, сульфоксидных, сульфидных, пиридинкарбоновых и нитрильных групп способствует повышению избирательности ионитов по отношению к сорбируемым ионам. Использование таких ионообменников обеспечивает высокую скорость сорбции уранил-иона [34].

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
2 VIII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Парамонова, Г. П. Никутина, Г. А. Акопов, Радиохимия, 1968, № 10, 638, 646, 653.
2. С. Р. Рафикова, Г. Н. Челнокова, Г. М. Джилкибаева, В сб. Мономеры и полимеры, «Наука», Алма-Ата, 1969, стр. 80.
3. Ю. А. Лейкин, В. Рагайчак, Сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений, ВИНИТИ, 1971, стр. 86.
4. Е. Е. Ергожин, Л. Н. Продиус, З. А. Нурходжаева, В сб. Синтез и исследование полимеров, «Наука», Алма-Ата, 1978, стр. 23.
5. Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Елькин, Ионный обмен. Сорбция органических веществ, «Наука», 1969.
6. Е. Е. Ергожин, М. Курманалиев, В сб. Мономеры и полимеры, «Наука», Алма-Ата, 1972, стр. 34.
7. Е. Е. Ергожин, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, Л. Н. Продиус, Изв. АН КазССР, серия химич., 1970, № 3, 44.
8. Е. Е. Ергожин, Б. А. Жубанов, Ю. А. Кушников, В. Н. Прусова, Там же, 1972, № 1, 44.
9. Е. Е. Ергожин, М. Курманалиев, Вестник АН КазССР, 1971, № 9, 53.
10. В. Н. Прусова, Е. Е. Ергожин, Изв. АН КазССР, серия химич., 1972, № 1, 51.
11. Е. Е. Ергожин, Л. Н. Продиус, Б. А. Жубанов, К. Б. Мусабеков, З. А. Нурходжаева, Там же, 1971, № 5, 54.
12. Е. Е. Ергожин, З. А. Нурходжаева, М. Курманалиев, Авт. свид. 492522, 1974; Бюлл. изобретений, 1975, № 43, 64.
13. Е. Е. Ергожин, М. Курманалиев, В. Н. Прусова, Л. Н. Продиус, З. А. Нурходжаева, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, International Symposium on macromolecules, Helsinki, Preprint, Section 1, 1972, стр. 67.
14. Е. Е. Ергожин, З. А. Нурходжаева, М. Курманалиев, В. Н. Прусова, Вестник АН КазССР, 1974, № 9, 55.
15. Е. Е. Ергожин, М. Курманалиев, З. А. Нурходжаева, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, № 8, 1854.
16. М. Курманалиев, Е. Е. Ергожин, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., А14, 2285, 1972.
17. Е. Е. Ергожин, З. А. Нурходжаева, Л. Н. Продиус, М. Курманалиев, Изв. АН КазССР, серия химич., 1976, № 6, 33.
18. З. А. Нурходжаева, Е. Е. Ергожин, Сб. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, вып. 7, НИИПМ, 1973, стр. 8.
19. Е. И. Казанцев, В. С. Паходков, Э. Ю. Кокошко, О. Н. Чупахин, Ионообменные материалы, их синтез и свойства, Уральский политехн. ин-т, 1969, стр. 58.
20. Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская, Методы исследования ионитов, «Химия», 1976.
21. З. А. Нурходжаева, Е. Е. Ергожин, Л. Н. Продиус, Изв. АН КазССР, серия химич., 1977, № 4, 30.
22. Е. Е. Ергожин, З. А. Нурходжаева, Л. Н. Продиус, М. Курманалиев, Расширенные тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по термодинамике ионного обмена, Минск, 1975, стр. 36.
23. В. И. Кузнецов, С. Б. Саввин, Радиохимия, 2, 682, 1960.
24. Г. Е. Бойд, А. Е. Адамсон, А. С. Майерс, В сб. Хроматографический метод разделения ионов, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 333.
25. К. Родден, Дж. Уорф, Аналитическая химия урана и тория, Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 101.
26. Е. Б. Тростянская, Лу Сянь-Жао, А. С. Тевлина, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 3, 41, 1961.
27. А. И. Киппер, Л. В. Дмитренко, О. Б. Птицын, Ж. С. Согомонянц, Молекулярная биология, 4, 175, 1970.
28. В. С. Пирогов, Л. В. Дмитренко, А. И. Киппер, Г. В. Самсонов, Ж. прикл. химии, 45, 626, 1972.
29. Н. Д. Таланов, Т. В. Астанов, Ж. прикл. химии, 39, 1907, 1966.
30. Б. П. Никольский, В. Б. Колычев, А. Л. Грекович, В. И. Парамонова, Радиохимия, 2, 330, 1960.

31. А. В. Смирнов, Ю. А. Лейкин, А. В. Даванков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А12, 1480, 1970.
32. Аналитическая химия элементов. Уран, Изд-во АН СССР, 1962.
33. Б. Н. Ласкорин, Л. А. Федорова, И. А. Логвиненко, Н. П. Ступин, Ж. прикл. химии, 42, 522, 1969.
34. Е. Е. Ергожин, Высокопроницаемые иониты, «Наука», Алма-Ата, 1979.

---

HIGH PERMEABLE NITROGEN- AND PHOSPHOROUS-CONTAINING  
IONITES ON THE BASE OF MACRO-NETWORK COPOLYMERS

*Ergozhin E.E., Nurkhodzhaeva Z.A., Rafikov S.R., Prodius L.N.*

S u m m a r y

The optimum conditions of the synthesis of phosphoacidic cationites, nitrogen- and phosphorous-containing amphotolytes have been found. The properties and structure of products were studied. The reaction of phosphorylation of initial and chloromethylated copolymers of styrene and some divinyl compounds with various distances between multiple bonds was studied. Amphotolytes with rather high chemical and thermal stability and mechanical strength were obtained by chemical modification of unsubstituted chloromethyl groups in phosphorous-containing polymers by pyridine-carboxilic acids and their nitriles. The kinetics of sorption of uranile ion on usual and macro-network phosphoacidic polyelectrolytes was comparatively studied. It was found, that the constant of stability of the complex of  $\text{UO}_2^{2+}$  with polyamphotolyte functional groups is much higher than with initial cationite.

---