

СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА С ДИЕНОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И АНИОННЫМИ НА ИХ ОСНОВЕ

*Коршак В. В., Тевлина А. С., Джалилов А. Т.,
Аскаров М. А., Хашимова С. М., Камнев Ю. В.*

Как известно, сильноосновные аниониты получают главным образом путем галоидметилирования и последующего аминирования полимеров и сополимеров стирола. Однако этот метод химического превращения имеет ряд недостатков, к которым в основном относятся трудность достижения высоких степеней превращения и возможность протекания побочных реакций, приводящих к образованию дополнительных спивок, новых функциональных групп и др. Поэтому представлялось интересным применение винилбензилхлорида в качестве основного мономера при синтезе сополимеров и анионитов на их основе, которое дает возможность исключить стадию хлорметилирования и получить аниониты с регулярным расположением ионогенных групп и улучшенными физико-химическими и кинетическими характеристиками.

Синтез винилбензилхлорида (ВБХ) осуществляли по методике работы [1] и получали продукт со следующими характеристиками: содержание *o*- и *n*-изомеров в соотношении 2 : 1, d_4^{20} 1,08; n_D^{25} 1,5760; т. кип. 72–73°/3 тор.

Дивинилбензол (ДВБ) очищали обработкой технического ДВБ медно-аммиачным комплексом и получали его со следующими характеристиками: d_4^{20} 0,913; n_D^{25} 1,5710; т. кип. 53–54°/3 тор [2].

m-Дизопропенилбензол (*m*-ДИПБ) перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 72–73°/3 тор; n_P^{25} 1,5530; d_4^{20} 0,917.

Сополимеризацию проводили супензионным методом в 1%-ном солевом растворе крахмала в случае сополимеризации ВБХ с ДВБ и в среде 0,2%-ного раствора ПВС в случае сополимеризации ВБХ с ДИПБ. Инициатором служила перекись бензоила (2% от веса мономеров). Реакцию проводили в интервале температур 70–80° в течение 10 час.

Как известно, для синтеза макропористых стирольных сополимеров оптимальным соотношением считают 20–30 вес.% спивающего агента и 50–60% растворителя [3], и наиболее широко распространен способ получения сополимеров в присутствии низкомолекулярного растворителя, инертного по отношению к сополимеру. Поэтому макропористые сополимеры ВБХ с ДВБ получали в среде 1%-ного раствора крахмала в присутствии 50% *n*-октана и *n*-гептана. Реакцию проводили при 80° в течение 10 час, используя в качестве инициатора перекись бензоила (2% от веса мономеров). Полученные сополимеры обрабатывали острым паром для удаления растворителя и непрореагировавших мономеров. Синтезированные гранулы сополимеров промывали водой, сушили и экстрагировали бензолом в аппарате Сокслетта для удаления растворимых продуктов. Сополимерам, полученным в присутствии *n*-октана и *n*-гептана, свойственна характерная для макропористых продуктов матовость гранул и пониженный насыпной вес.

С целью получения анионитов сополимеры ВБХ с ДВБ и ДИПБ аминировали триметиламином. Аниониты для исследований применяли в ОН-форме.

Кинетику набухания синтезированных сополимеров и анионитов изучали на видоизмененном приборе Догадкина [4], на пористую перегородку которого помещали навеску образца в воздушно-сухом состоянии и замеряли его набухание в жидкости через определенные промежутки времени. При этом были определены величины максимального поглощения жидкости сополимерами Q_{\max} и константы скорости набухания K .

В основе определения кинетики сорбции хлор-ионов лежит метод определения статической обменной емкости анионита по 0,1 н. раствору HCl для отдельного промежутка времени.

Как известно, многие свойства сополимеров и полученных на их основе ионитов определяются концентрацией поперечных связей, которую характеризуют по набуханию сополимеров в различных растворителях. Исследование кинетики набухания синтезированных сополимеров в бензоле при различном содержании спивающего агента показало, что по мере увеличения концентрации спивающего агента значения максимального погло-

щения бензола и константы скорости набухания уменьшаются (табл. 1). Это обусловлено образованием более сшитой пространственной структуры сополимеров с повышением концентрации дивинилбензола и дизопропенилбензола в исходной смеси и понижением степени проницаемости для растворителя.

Изучением кинетических кривых набухания (рис. 1) сополимеров ВБХ с ДВБ и ДИПБ с содержанием 6% сшивающего агента установлено,

Таблица 1

Зависимость константы скорости набухания сополимеров от количества сшивающего агента

Количество сшивающего агента в сополимере, %	Насыпной вес, г/мл	$Q_{\text{макс.}}, \%$	$K, \text{мин}^{-1}$
ВБХ + ДВБ			
4	0,55	265	4,19
6	0,66	96,5	3,16
8	0,71	72,5	2,84
ВБХ + ДИПБ			
4	0,54	370	4,75
6	0,60	120	3,98
8	0,62	96	2,84
10	0,66	88	2,46

Таблица 2

Физико-химические свойства синтезированных анионитов

Аниониты на основе сополимеров	Содержание хлор-ионов по 0,1 н. AgNO_3 , %	Выход, %	Насыпной вес, г/мл	Емкость по 0,1 н. HCl , мг-экв/г	Удельный объем набухшего анионита, мл/г
ВБХ + ДВБ (6%)	13,4	94,3	0,62	4,3	3,8
ВБХ + ДИПБ (6%)	8,35	55,0	0,51	2,8	4,7
ВБХ + технический ДВБ (6%)	11,1	71,1	0,52	3,5	6,2
ВБХ + 20% ДВБ в присутствии <i>n</i> -октана	12,1	90,5	0,46	3,5	3,2
ВБХ + 20% ДВБ в присутствии <i>n</i> -гептана	13,1	98,0	0,50	4,2	3,3
Хлорметилированный сополимер стирола с техническим ДВБ	10,2	67,1	0,60	3,4	5,4

что наибольшей скоростью набухания обладает сополимер ВБХ с ДИПБ. Аналогично литературным данным [5] аниониты на основе сополимеров ВБХ с ДИПБ с такими свойствами можно применять для сорбции органических веществ большой молекулярной массы.

Благодаря регулярному расположению хлорметильной группы практически в каждом ароматическом ядре макромолекулы, синтезированные аниониты на основе сополимеров ВБХ с ДВБ и ДИПБ обладают повышенными физико-химическими и кинетическими свойствами по сравнению с анионитами на основе хлорметилированных сополимеров стирола и ДВБ (табл. 2). Так, в частности, изучением кинетики сорбции хлор-ионов из 0,1 н. раствора соляной кислоты анионитами одинакового гранулометрического состава установлено, что кинетические кривые сорбции хлор-ионов анионитами, полученными с использованием ВБХ, проходят выше, чем кинетическая кривая сорбции хлор-ионов анионитом, полученным на основе хлорметилированного сополимера стирола и ДВБ (рис. 2, а).

Чтобы определить промежуток времени, за которое происходит насыщение анионитов хлор-ионами, был определен фактор насыщения F , который находится на основе кинетических кривых сорбции и максимальной обменной емкости. В результате определения фактора насыщения (рис. 2, б) найдено, что наиболее быстро (30 мин) происходит насыщение хлор-ионами анионита, синтезированного на основе сополимера ВБХ с

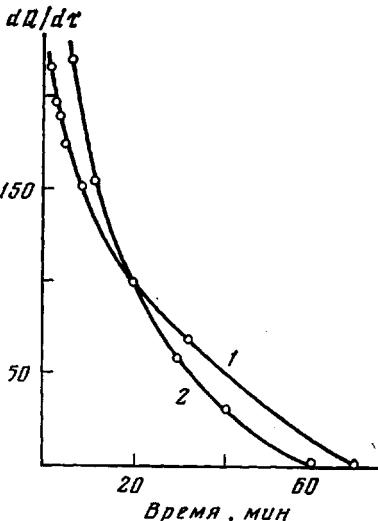


Рис. 1. Изменение во времени скорости набухания в бензоле сополимеров ВБХ с ДВБ (1) и ВБХ с ДИПБ (2)

Рис. 2. Кинетика сорбции хлор-ионов (а) и фактора насыщения ими (б) анионитов на основе сополимеров ВБХ с ДВБ (1), ВБХ с ДИПБ (2), ВБХ с техническим ДВБ (3) и хлорметилированного сополимера стирола с ДВБ (4)

Рис. 1

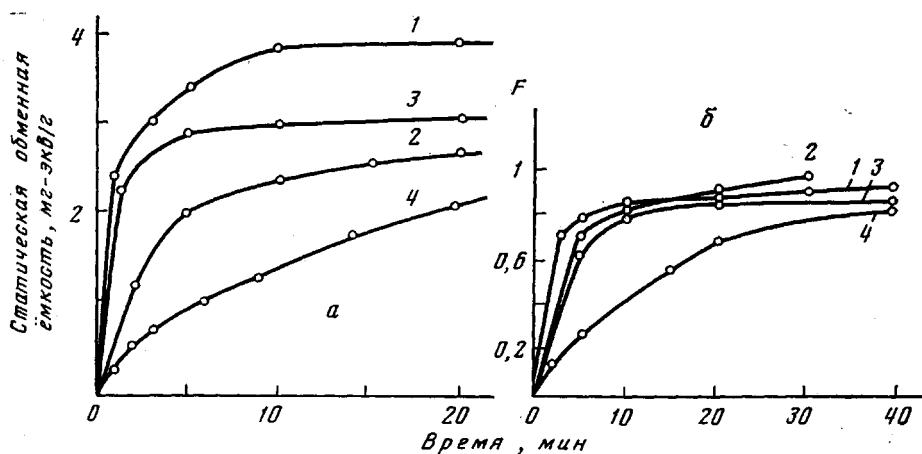


Рис. 2

ДИПБ. Это, очевидно, связано с образованием более регулярной структуры сополимера ВБХ с ДИПБ по сравнению с сополимером ВБХ с ДВБ вследствие близких значений констант сополимеризации в системе ВБХ+ДИПБ ($r_{\text{вбх}}=0,28$; $r_{\text{дипб}}=0,25$) [6].

Низкая набухаемость анионитов в щелочных средах является одной из причин расхождения теоретических данных с экспериментальными при определении обменной емкости – важнейшей физико-химической характеристики ионитов. Малая степень набухания в щелочах обусловливает неполный перевод анионитов в гидроксильную форму, что и приводит к относительно невысоким значениям обменной емкости (табл. 2).

В последние годы большое внимание уделяется синтезу сополимеров и ионитов макропористой структуры [3, 7]. Наличие в этих сополимерах пор, размеры которых достигают сотни ангстрем, а внутренняя поверх-

ность десятки квадратных метров па грамм (для стандартных гелевых материалов внутренняя поверхность не превышает $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$), обеспечивает высокие механические и кинетические свойства. Исследование некоторых физико-химических свойств синтезированных макропористых анионитов на основе сополимеров ВБХ с ДВБ показало, что они мало отличаются от анионитов, полученных обычным методом по обменной емкости, имеют свойственные им несколько пониженный насыпной вес и пониженную набухаемость.

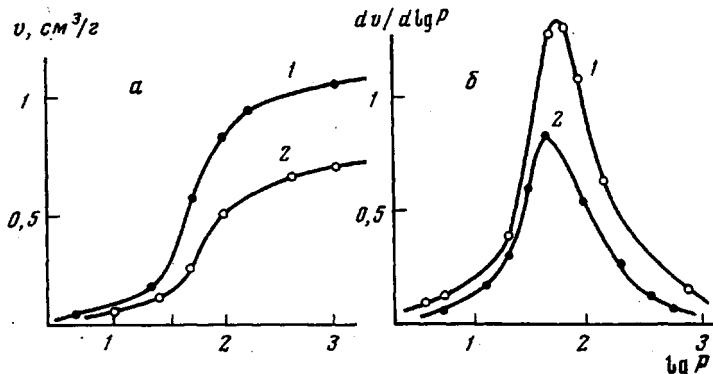


Рис. 3. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения пор по размерам:

1 — сополимер ВБХ с ДВБ, полученный в присутствии *n*-октана, 2 — анионит на основе этого сополимера

Пористость некоторых синтезированных сополимеров ВБХ с ДВБ и анионитов на их основе определяли методом ртутной порометрии на ртутной порометрической установке П-ЗМ. При этом были сняты интегральные и дифференциальные кривые распределения пор по размерам (рис. 3). Допуская, что поры имеют цилиндрическую форму, удельную поверхность рассчитывали по формуле $S_{уд}=2V_{уд}/R_{ср. экв.}$.

Из расчетов и рис. 3 видно, что при сополимеризации ВБХ с ДВБ в присутствии *n*-октана получается макропористый сополимер, содержащий удельный объем пор $V_{уд}=0,693 \text{ см}^3/\text{г}$, удельную поверхность $S_{уд}=38,9 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний эквивалентный радиус пор $R_{ср. экв.}=356 \text{ \AA}$. Макропористый анионит, полученный на основе этого сополимера, имеет следующие характеристики: $V_{уд}=1,08 \text{ см}^3/\text{г}$; $S_{уд}=101 \text{ м}^2/\text{г}$; $R_{ср. экв.}=213 \text{ \AA}$. Из приведенных результатов видно, что у пористого анионита по сравнению с сополимером образующиеся поры имеют меньшие размеры, следствием чего $S_{уд}>100 \text{ м}^2/\text{г}$.

Нами определена возможность применения анионита, полученного аминированием триметиламином сополимера ВБХ с ДВБ в процессах извлечения ионов молибдена из промышенных растворов, для извлечения ионов. Синтезированный нами анионит имеет емкость по ионам молибдена 520 $\text{мг}/\text{г}$, т. е. в 5 раз выше, чем анионит АН-1 (108 $\text{мг}/\text{г}$) и в 2 раза выше, чем анионит АВ-17-8п (195 $\text{мг}/\text{г}$).

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
15 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, Г. Бабаханов, М. Набиев, Узб. хим. ж., 1971, № 4, 61.
2. Ю. А. Лейкин, А. Б. Даванков, Т. И. Кривова, Труды МХТИ, вып. 42, стр. 39, 1963.
3. Е. И. Люстеартен, В. П. Ли, А. Б. Пашков, Н. Б. Скакальская, Т. И. Давыдова, М. А. Жуков, Пласт. массы, 1964, № 5, 7.
4. Н. Н. Цюрупа, Практикум по коллоидной химии, «Высшая школа», 1963, стр. 139.
5. Л. Е. Фрумин, Кандидатская диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973.
6. С. М. Хашимова, А. Т. Джалилов, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., B16, 53, 1974.
7. Р. Kunin, E. Meitzner, J. Oline, S. Fischer, N. Frisch, Ind. Engng. Chem., 54, 78, 1962.