

Отметим, что для изложенных выше результатов несущественна выполнимость квазистационарного приближения, т. е. их можно использовать для описания «быстрого» инициирования, когда характерное время изменения скорости инициирования меньше времени жизни радикалов [4, 5], где эффекты дискретности наиболее существенны.

В заключение автор благодарит С. И. Кучанова и В. Н. Генкина за обсуждение работы и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Кучанов С. И., Поволоцкая Е. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 5, с. 1147.
3. Cardenas J. N., O'Driscoll K. F. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 883.
4. Генкин В. Н., Соколов В. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 1, с. 94.
5. Александров А. П., Генкин В. Н., Кутай М. С., Смирнова И. М., Соколов В. В. Квантовая электроника, 1977, т. 4, № 5, с. 976.

Институт прикладной физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25.VIII.1980

УДК 541(64+183.12):547.538

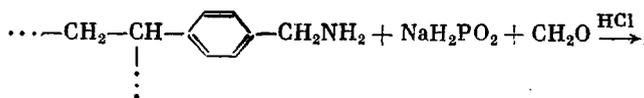
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛБЕНЗИЛАМИНА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

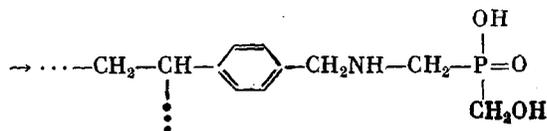
*Ергожин Е. Е., Халикова В. К., Рафиков С. Р.,
Мухитдинова Б. А.*

В последние годы возрос интерес к фосфорсодержащим ионитам. Это обусловлено их высокой сорбционной способностью, селективностью, устойчивостью в агрессивных средах и термостойкостью. Для введения таких групп в полимеры часто используют реакцию Филдса — Кабачника [1—3]. В качестве исходного продукта используют аминосополимеры пространственной структуры, которые получают нитрованием макропористых сополимеров стирола и дивинилбензола (ДВБ) смесью концентрированных азотной и серной кислот с последующим восстановлением гидросульфидом натрия или металлическим оловом в концентрированной соляной кислоте при 100° в течение 10—14 ч [4].

Как известно [5], жесткие условия синтеза аминосополимера приводят к понижению физико-механических и сорбционных характеристик конечного продукта. Применение сильносшитых полимеров понижает доступность активных групп для дальнейших превращений из-за стерических затруднений. Кроме того, наличие сопряжения первичной аминогруппы с ароматическим кольцом уменьшает основность азота и, следовательно, способность его к реакциям нуклеофильного замещения. Поэтому такие сополимеры вступают в реакции замещения с трудом: фосфорилирование их протекает при высокой температуре (120°) в течение 8—10 ч [3].

Для устранения указанных недостатков нами использованы сополимеры винилбензиламина и ДВБ, содержащие реакционноспособные первичные аминогруппы. Наличие метиленового мостика, препятствующего сопряжению аминогруппы с ароматическим кольцом, обеспечивает высокую подвижность водородных атомов, а также быстрое и полное протекание процесса по следующей схеме:





Поливинилбензиламин пространственной структуры получали конденсацией хлорметилированных сополимеров стирола и дивинилбензола (4,8%) со смесью фталимида и поташа (при мольном соотношении 1:2) в среде ДМФ при 90° в течение 6–8 ч [6–8]. Поливинилбензилфталимид подвергали аминолитизу 85%-ным водным раствором гидразингидрата в течение 1 ч при 80–90°. Последующий гидролиз с целью синтеза сополимеров винилбензиламина с ДВБ в солевой форме проводили 10%-ным

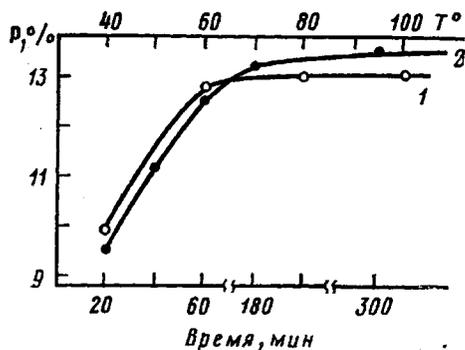


Рис. 1

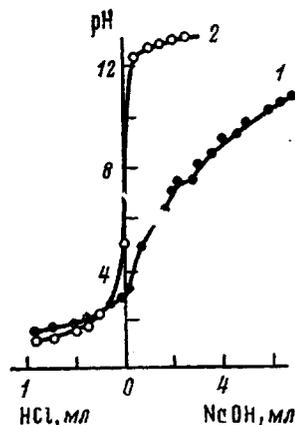


Рис. 2

Рис. 1. Влияние температуры (1) и продолжительности реакции (2) на процесс фосфорилирования сополимеров винилбензиламина и ДВБ

Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования: 1 — фосфорилированный трехмерный поливинилбензиламин, 2 — холостой опыт. Концентрация HCl и NaOH 0,1 н.

водным раствором соляной кислоты. Содержание азота в анионите составляет 6,6–9,3% в зависимости от концентрации сшивающего агента в сополимерах. Анионообменная емкость ионита по 0,1 н. раствору HCl достигает 4,2–7,0 мг-экв/г.

Фосфорилирование сополимеров винилбензиламина с ДВБ осуществляли гипофосфитом натрия в присутствии формалина в среде диэтиленгликоля с добавлением соляной кислоты при 60–80° в течение 1–3 ч. Мольное соотношение сополимер : NaH_2PO_2 : CH_2O : HCl = 1 : 10 : 10 : 4. По окончании реакции полимер отделяли, промывали водой, обрабатывали последовательно 4–5%-ными растворами NaOH и HCl в течение 1 сут, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промытых вод.

Потенциометрическое титрование ионита проводили на pH-метре pH 340 со стеклянным электродом.

Статическую обменную емкость ионитов по ионам металлов определяли комплексометрически из 0,05 н. растворов соответствующих солей по известной методике [9], в случае уранил-иона использовали алкалометрический метод [10].

При подборе растворителей лучшие результаты по введению фосфора получены в среде диэтиленгликоля, причем в нейтральной среде процесс не идет, тогда как в сильнокислотных растворах удается ввести максимальное количество фосфора 12–13%, что соответствует 93–96%-ной конверсии. Повышение кислотности исходной смеси способствует смещению таутомерного равновесия фосфорноватистой кислоты в сторону реакционноспособной формы трехвалентного фосфора [11].

О высокой реакционной способности аминогрупп сополимеров винилбензиламина с ДВБ свидетельствуют данные по исследованию влияния температуры и продолжительности реакции на процесс фосфорилирования. Так, при конденсации трехмерного поливинилбензиламина с гипофосфитом натрия при 60° за 40 мин содержание фосфора в конечном продукте достигает 11,3%, за 1 ч — 13,2%. При дальнейшем повышении температуры и продолжительности реакции изменения были незначительными (рис. 1).

Статическая обменная емкость ионита по 0,1 н. раствору NaOH составляло 3,8–4,1 мг-экв/г.

Строение полученных продуктов было оценено также по данным ИК-спектроскопии. Наличие характеристических полос поглощения валентных колебаний групп P=O (1190 см⁻¹) и P-OH (1020–1040 см⁻¹) свидетельствует об образовании трехмерной поливинилбензиламинофосфиновой кислоты.

Исследование кислотно-основных свойств синтезированного ионита методом потенциометрического титрования (рис. 2) показало, что конденсацией поливинилбензиламина пространственной структуры с гипофосфитом натрия в присутствии формалина в сильнокислой среде получен полиамфолит. Из кривых титрования рассчитаны значения кажущихся констант ионизации функциональных групп pK_{α1} и pK_{α2}, равные соответственно 3,7 и 7,6.

Сорбционные свойства фосфорсодержащего полимера по ионам ряда металлов изучены в зависимости от степени сшивания исходных образцов (таблица) и pH растворов (рис. 3). Иониты проявляют высокое сродство к уранил-иону и ртути. Как и следовало ожидать, с увеличением содержания диена обменная емкость по металлам падает. Наибольшие значения ее по

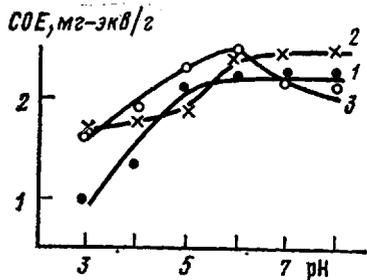


Рис. 3. Зависимость статической обменной емкости (СОЕ) по ионам некоторых металлов от pH среды: 1 - Cu²⁺, 2 - Ni²⁺, 3 - Co²⁺

ионам меди, никеля и кобальта наблюдаются из растворов с pH, равной 5,3, 6,2 и 6,1 соответственно (рис. 3).

Таким образом, проведенные исследования показали значительные преимущества использования поливинилбензиламина для целей направленной химической модификации по сравнению с аминсополимерами стирола и ДВБ, обычно применяемыми для синтеза различного типа ионитов.

Обменная емкость фосфорсодержащих ионитов по ионам некоторых металлов

ДВБ, %	Статическая обменная емкость ионитов (мг-экв/г) по ионам металлов								
	UO ₂ ²⁺	Hg ²⁺	Cd ²⁺	Ce ³⁺	Ga ³⁺	La ³⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺
4	1,60	5,88	1,03	1,0	1,07	1,26	1,53	1,00	1,20
8	1,20	5,20	0,90	0,70	0,90	1,02	1,30	0,80	1,01

Данные ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования в совокупности с результатами исследования элементного состава и сорбционных свойств свидетельствуют об образовании хелатообразующего ионита с группами фосфиновой кислоты, который может быть использован для селективного извлечения ионов UO₂²⁺ и Hg²⁺.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лейкин Ю. А., Рагайчук В. Синтез и свойства фосфорсодержащих сорбентов. - В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1971, т. 3, с. 86.
2. Балакин В. М., Тэслер А. Г., Балакин С. М., Ильичев С. Н., Кобяков Т. С., Якухина О. М. Синтез и исследование свойств новых азотфосфорсодержащих амфолитов на полиакрилатной основе. - Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 6, с. 423.
3. Лейкин Ю. А., Амелина Ж. С., Коршак В. В. Синтез ионита, содержащего группы α-аминометилфосфиновой кислоты. - Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 364.
4. Ергожин Е. Е., Рафиков С. Р., Хангереева Р. Х. Макропористые ионообменники на основе нитрованных сополимеров стирола и дивинилбензола. - Изв. АН КазССР. Серия химич., 1970, № 6, с. 61.

5. *Ергожин Е. Е.* Ионообменные полимеры на основе нитрованных полистиролов и их сополимеров. — В кн.: Мономеры и полимеры. Алма-Ата: Наука, 1972, т. 32, ч. 6, с. 3.
6. *Халикова В. К., Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А., Рафиков С. Р.* Применение реакции Габриэля для получения анионитов. — Изв. АН СССР. Серия химич., 1975, № 3, с. 680.
7. *Мухитдинова Б. А., Халикова В. К., Ергожин Е. Е.* Исследование реакции взаимодействия хлорметилированных сополимеров стирола и дивинилбензола со фталимидом и его производными. — Изв. АН КазССР. Серия химич., 1975, № 4, с. 84.
8. А. с. 499272 (СССР). Способ получения низкоосновного анионита / *Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А., Халикова В. К., Вон Г. П.* — Оpubл. в Б. И., 1976, № 2.
9. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г.* Комплексные соединения в органической химии. М.: Мир, 1975, с. 207.
10. Аналитическая химия урана и тория / Под ред. Палея П. Н. М.: Мир, 1956, с. 101.
11. *Кирби А., Уоррен С.* Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971, с. 30.

Институт химических наук АН КазССР
Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
25.VIII.1980

УДК 541.64:547.261

ДЕСОРБЦИЯ И ПОВТОРНАЯ СОРБЦИЯ МЕТАНОЛА В СИСТЕМЕ МЕТАНОЛ — ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

Граник С. О., Самарин Е. Ф., Штаркман Б. П.

При наличии относительно большого числа работ, посвященных изучению сорбции метанола ПММА [1–5], десорбция в этой системе как таковая до сих пор не была описана. Однако изменение структуры полимера при набухании должно определенным образом сказаться на характере процесса десорбции, который с этой точки зрения представляет интерес. Кроме того, та или иная структура полимера, образующаяся по достижении им определенного уровня набухания и «зафиксированная» затем при десорбции, будет, очевидно, обладать спецификой повторного поглощения растворителя. Изучение этих вопросов и явилось целью настоящей работы.

Материалы и подготовка образцов для исследования не отличались от описанных ранее [5]. Образцы, достигшие определенного уровня набухания, переносили в термостатированную при температуре набухания колбу, которую продували воздухом, предварительно пропущенным через пылевлагопоглощающий фильтр и подогретым до температуры эксперимента. Изменение веса выражали величиной степени набухания. Для повторной сорбции образцы подвергали десорбции в течение времени первого набухания, после чего десорбция продолжалась в вакуумном шкафу в течение 6 ч при той же температуре и остаточном давлении 1333 Па.

Изучение десорбции в системе метанол — ПММА показало, что характер десорбционной кривой зависит от положения точки на кривой сорбции, с которой начинается десорбционный процесс. Это вызвало необходимость выбора определенных точек начала десорбции, которые позволяли бы сравнивать результаты экспериментов, проводимых при разных температурах. В качестве таковых были выбраны: 1) точка, соответствующая концу первой стадии набухания (лежащая непосредственно перед встречей диффузионных фронтов); 2) точка, соответствующая насыщению (на второй стадии). Кроме того, в ряде случаев десорбция была проведена с различных промежуточных уровней набухания. О моменте встречи фронтов судили по резкому увеличению площади образцов [3, 5].

Кривые десорбции, снятые при 30, 40, 52 и 64°, представлены на рис. 1. Кинетические кривые сорбции вследствие их совпадения для всех образцов при данной температуре представлены на графиках одной кривой 1.