

УДК 541.64:539.2

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ
НОВЫХ АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ АКРИЛАТОВ**

*Балакин В. М., Циминоткина М. В., Теслер А. Г.,
Георгиевская М. И., Выдрина Т. С.*

Описан способ синтеза азотфосфорсодержащих комплексообразующих сетчатых полимеров на основе метилакрилата и дивинилбензола и изучена сорбционная способность некоторых из них по отношению к ионам уранила, меди и трехвалентного железа. Прослежен генезис пористой структуры сетчатых сополимеров метилакрилата с дивинилбензолом в процессе проведения реакций полимераналогичных превращений — аминолиза сополимеров и последующего фосфорилирования. Обнаружена общая тенденция к уменьшению пористости сополимеров при протекании вышеуказанных реакций. Степень этих изменений зависит от содержания «сшивавшего» агента в сополимере и природы аминирующего агента.

В настоящее время в различных областях науки и техники широко применяют сетчатые комплексообразующие полимеры [1]. В связи с этим актуальна проблема изыскания эффективных методов синтеза таких полимеров. К числу комплексообразующих полимеров относятся азотфосфорсодержащие сетчатые сополимеры, обладающие высокой сорбционной емкостью и селективностью к ряду тяжелых и цветных металлов, что связано как с полидентатностью полимерного комплексона, так и с хелат-эффектом при образовании комплекса с участием амино- и фосфонатной группировок. При этом сорбционные свойства комплексообразующих сорбентов, так же как и обычных ионитов [2], должны определяться не только их химическим строением, но и пористой структурой.

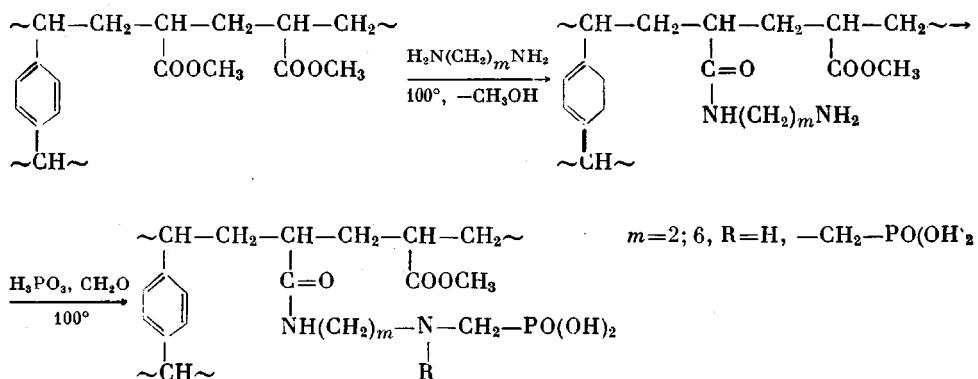
В этой связи задача настоящей работы — целенаправленный синтез азотфосфорсодержащих сетчатых полимеров на основе сополимеров метилакрилата с дивинилбензолом (ДВБ), исследование влияния реакций полимераналогичных превращений (аминолиз, фосфорилирование) на пористую структуру сетчатых полимеров и влияния пористости на сорбционные свойства синтезированных сорбентов.

Использование в качестве основы для синтеза азотфосфорсодержащих сорбентов сополимеров метилакрилата и ДВБ имеет, как нам представляется, преимущества по сравнению с известным, широко используемым в синтезе ионитов сополимером стирола с ДВБ [1]. Во-первых, в полученных продуктах отсутствует значительное количество фенильных групп, являющихся балластом в процессе комплексообразования; во-вторых исключается трудоемкая и нетехнологичная стадия хлорметилирования, требующая использования высокотоксичногоmonoхлордиметилового эфира.

Азотфосфорсодержащие полимеры синтезированы нами на основе сетчатых сополимеров с различным содержанием технического ДВБ (7 и 10% от массы мономеров, считая на дивинильный мономер), полученных в присутствии 30% (от массы мономеров) индифферентного растворителя — изооктана по известной методике [3].

При синтезе использовали мономеры: метилакрилат марки ч. ТУ-8П-145-68, n_D^{25} 1,4020; ДВБ технический, содержание пара- и мета-изомеров 55% при их соотношении 4 : 1; n_D^{25} 1,570.

Синтез сорбентов осуществляли в две стадии: аминолизом сополимеров алифатическими диаминами – этилендиамином (ЭДА) или гексаметилендиамином (ГМДА) и фосфорилированием полученных сетчатых аминополимеров в условиях реакции Кабачника – Филдса фосфористой кислотой в присутствии формальдегида



Для синтеза использовали ЭДА в виде 70%-ного водного раствора, ГМДА и фосфористую кислоту марки ч., формалин с содержанием 32% формальдегида. Аминолиз сополимеров осуществляли ЭДА и ГМДА при перемешивании гранул в растворах соответствующих диаминов в течение 8 ч при 373,2 К по методике [3]. Фосфорилирование сетчатых аминополимеров типа АН-80 (аминирующий агент ЭДА) и АН-86 (аминирующий агент ГМДА) проводили путем обработки 1 вес. ч. аминированного сополимера смесью из 2,8 вес. ч. фосфористой кислоты, 2,5 вес. ч. 32%-ного формалина и 1,5 вес. ч. 35%-ной соляной кислоты при 373,2 К в течение 8 ч по методике [4]. Содержание амино- и фосфо-групп определяли общепринятым методом по величине поглощения сетчатыми полимерами 0,1 н. HCl и 0,1 н. NaOH. Завершение титрования тестировали по достижению состояния равновесия – постоянству концентрации в растворе соответственно HCl или NaOH. Характеристики амино- (АН) и азотфосфореодержащих полимеров типа АНКФ-80 и АНКФ-86¹ представлены в табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 1, мольная степень превращения на стадии аминолиза составляет ~0,5; это означает, что приблизительно половина сложноэфирных групп, входящих в структуру исходных сополимеров, подвергается аминолизу. Фосфорилирование аминополимеров протекает с высокой степенью превращения, при этом образуются как группировки N-монометиленфосфоновой, так и N-бис-метиленфосфоновой кислоты.

О пористой структуре полимеров судили на основании дифференциальных криевых распределения объема пор по радиусам (ДКР) и величине суммарного объема пор W_0 . Радиусы пор r оценивали ртутно-порометрическим методом с учетом поправки на межчастичное пространство, используя поромеры высокого ПА-ЗМ и низкого давления [5]. W_0 оценивали денситометрическим методом, зная кажущуюся ρ_k и истинную ρ_u плотности, которые определяли дилатометрическим [6] и пикнометрическим [7] способами соответственно (пикнометрическая жидкость – n-пентан).

Результаты исследования пористости, приведенные на рис. 1, в табл. 3, свидетельствуют о том, что химическая модификация сополимера приводит к изменениям пористой структуры, характер которых определяется стадией химических превращений и природой модифицирующего агента. Так, для образца сополимера с 7% ДВБ наблюдается один пик с радиусом ~40 Å. При аминировании ЭДА появляется второй пик с радиусом ~150 Å. При дальнейшем фосфорилировании эти пики смещаются в область более высоких размеров пор (100 и 2000 Å). Происходит небольшое смещение основного пика вправо и при аминировании этого образца ГМДА. Для образца с 10% ДВБ на стадии аминирования ЭДА появляется дополнительный пик, соответствующий 50–60 Å. При аминировании ГМДА пик с радиусом 180 Å исчезает и появляются поры с радиусом ~50 Å.

Итак, в процессе полимераналогичных превращений происходит перераспределение объема пор по радиусам. При этом на стадии аминирования во всех случаях W_0 уменьшается, причем тем значительнее, чем больше степень сетчатости сополимера. При фосфорилировании происходит

¹ Сокращение АНКФ означает ионообменный полимер, содержащий низкоосновные амино- и фосфонокислотные группы.

Таблица 1

Характеристика аминополимеров на основе сополимеров метилакрилата с ДВБ

Аминополи- мер	ДВБ, %	[Азот], %	[Азот] · 10 ³ , кг-экв/кг	Содержание А · 10 ³ , кг-экв/кг		Мольная степень превращения на стадии амилиза
				NH ₂ -группы по величине сорб- ции 0,1 н. HCl	амидных групп	
АН-80-7	7	13,6	9,70	4,56	5,14	0,57
АН-86-7	7	9,9	7,10	3,30	3,80	0,52
АН-80-10	10	12,4	8,85	4,18	4,67	0,48
АН-86-10	10	8,8	6,29	3,10	3,19	0,44

Таблица 2

Характеристика сетчатых азотфосфорсодержащих полимеров акрилатного типа

Азотфосфор- содержащий полимер	[Азот], %	[Азот] · 10 ³ , кг-экв/кг	[Фосфор], %	Величина сорбции S · 10 ³ (кг-экв/кг) из 0,1 н. раствора				Мольная степень превращения на стадии фосфорили- рования	
				NaOH		HCl			
				найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено		
АНКФ-80-7	8,1	5,79	12,5	7,25	8,06	1,10	2,72	1,42	
АНКФ-86-7	6,5	4,64	10,3	5,80	6,64	0,90	2,16	1,47	
АНКФ-80-10	6,8	4,85	11,6	6,30	7,48	0,96	2,29	1,30	
АНКФ-86-10	6,2	4,43	9,8	5,45	6,32	0,88	2,18	1,45	

Таблица 3

Параметры пористой структуры

Сетчатый поли- мер	$\rho_K \cdot 10^{-3}$	$\rho_I \cdot 10^{-3}$	Суммарный объем пор $W_0 \cdot 10^3, \text{м}^3/\text{кг}$	Радиусы, соот- ветствующие пикам на ДКР, Å	M_c
	кг/м ³	кг/м ³			
МА с ДВБ-7	1,14	1,19	0,04	40	120
АН-80-7	1,22	1,25	0,02	40, 150	58
АНКФ-80-7	1,40	1,47	0,03	100, 2000	250
АН-86-7	1,17	1,18	0,01	60	68
АНКФ-86-7	1,27	1,32	0,03	180	83
МА с ДВБ-10	0,97	1,14	0,16	180	—
АН-80-10	1,22	1,23	0,01	50, 180	—
АНКФ-80-10	1,40	1,43	0,02	60, 180	—
АН-86-10	1,15	1,17	0,01	50	—
АНКФ-86-10	1,26	1,29	0,02	50	—

некоторое увеличение W_0 . Однако его общее значение остается меньшим по сравнению с W_0 исходных сополимеров.

Изменения в пористости сополимеров при их химической обработке могут быть связаны с двумя причинами: с изменением степени сетчатости и изменением химической природы сорбентов при введении в них различных активных групп. В этой связи нами была предпринята попытка оценки степени сетчатости сополимера с 7% ДВБ и продуктов его аминирования и фосфорилирования. С этой целью на исходном сополимере была изучена сорбция паров дихлорэтана, а на образцах АН-80-7 и АНКФ-80-7 — паров воды, в которых полимеры хорошо набухают. На основании полученных изотерм сорбции (рис. 2) по уравнению Флори — Реннера [8] рассчитаны значения ММ отрезка цепи между узлами сетки M_c . Рассчитанные таким способом значения M_c являются относительными величинами, отличающимися от теоретических, что связано как с несовершенством самой теории Флори — Реннера, так и несовершенством самих сеток, с возможностью образования дополнительных химических узлов при протекании побочных реакций и образования наряду с химическими, физических узлов [8]. Поэтому величины M_c , приведенные в табл. 3, следует рассматривать как сравнительные, которые свидетельствуют о том, что

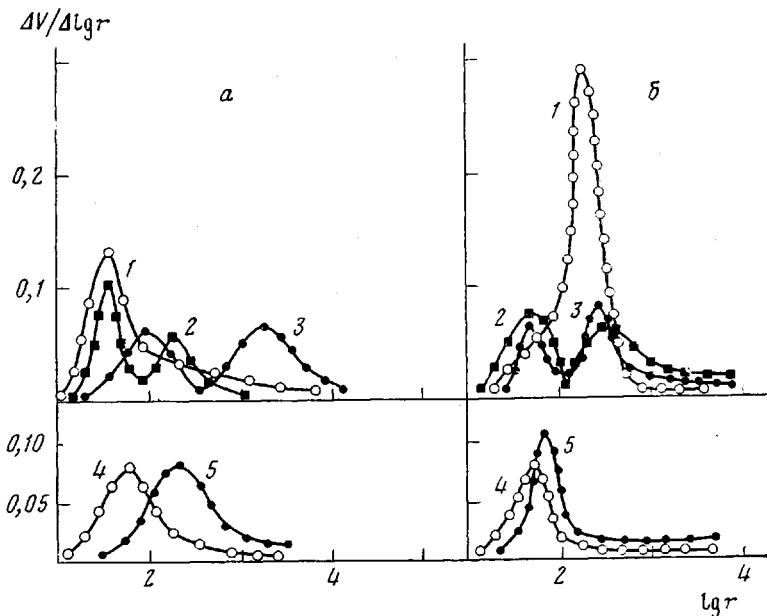


Рис. 1. ДКР объема пор по радиусам сетчатых сополимеров и продуктов их аминирования и фосфорилирования: *a* — с 7% ДВБ, *б* — с 10% ДВБ. 1 — исходный сополимер, 2 — аминированный ЭДА, 3 — фосфорилированный после аминирования ЭДА, 4 — аминированный ГМДА, 5 — фосфорилированный после аминирования ГМДА

$3 \cdot 10^3$, кмоль/кг

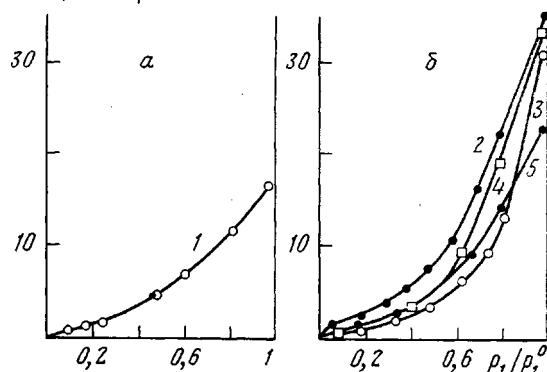


Рис. 2. Изотермы сорбции паров DXE (*a*) и воды (*б*) на сополимере с 7% ДВБ и продуктах его аминирования и фосфорилирования: 1 — исходный сополимер, 2 — аминированный ЭДА, 3 — фосфорилированный после аминирования ЭДА, 4 — аминированный ГМДА, 5 — фосфорилированный после аминирования ГМДА

процесс аминирования приводит к возрастанию степени сетчатости сополимеров, при этом более значительно это проявляется при аминировании ЭДА.

Аналогичную картину наблюдали ранее в работе [9] при аминировании хлорметилированного сополимера стирола с ДВБ. По-видимому, этот эффект вызван в данном случае дополнительным химическим «сшиванием», которое может происходить по группам $-\text{NH}_2$ и непрореагировавшим сложноэфирным группам, поскольку степень превращения при аминировании составляет $\sim 50\%$ (табл. 1). При дальнейшем фосфорилировании степень сетчатости уменьшается, что, очевидно, вызвано деструкцией, происходящей в сильнокислой среде.

Следовательно, в результате полимераналогичных превращений степень сетчатости сополимера претерпевает изменения. Исходя из ранее установленных закономерностей [10], можно было ожидать, что увеличение

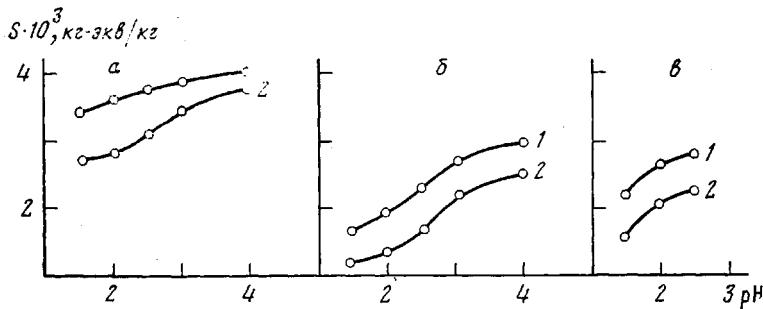


Рис. 3. Зависимости величины сорбции S катионов уранила (а), меди (б) и трехвалентного железа (в) от pH равновесного раствора: 1 – АНКФ-80-7 ($r \sim 100$ и 2000 Å), 2 – АНКФ-86-7 ($r \sim 180$ Å)

ние степени сетчатости при аминировании и ее уменьшение при фосфорилировании должно привести к возрастанию пористости на стадии введения аминогрупп и к ее понижению при фосфорилировании. Однако, как следует из табл. 3, подобной корреляции не обнаружено. Остается предположить, что основную роль в изменении пористой структуры играет изменение химической природы полимера, что сказывается на усадочных деформациях, происходящих при удалении воды из сорбента [11]. При введении полярных групп в матрицу сополимера сродство воды к полимеру возрастает, в особенности для аминированных сополимеров, что приводит к увеличению усадочных деформаций полимера при удалении низкомолекулярных жидкостей после синтеза и уменьшению W_0 химически обработанных сополимеров по сравнению с исходными.

Таким образом, полученный экспериментальный материал свидетельствует о генезисе пористой структуры исходных сополимеров в процессе синтеза на их основе комплексообразующих сорбентов, в результате чего происходит уменьшение W_0 и перераспределение этого объема по радиусам пор. Природа аминирующего агента на промежуточной стадии оказывается на сорбционной способности конечного продукта, полученного при фосфорилировании. Как следует из рис. 3, на котором представлена зависимость количества сорбированных ионов уранила, меди, трехвалентного железа от pH равновесного раствора, во всех случаях сорбционная способность сорбента АНКФ-80 выше сорбционной способности сорбента АНКФ-86. Это обусловлено как различием в количестве функциональных групп (табл. 1 и 2), так и изменением радиусов пор (табл. 3).

ЛИТЕРАТУРА

- Херинг Г. В кн.: Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971, с. 5.
- Лейкин Ю. А., Ратайчак В. В. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. Итоги науки. М.: Химия, 1971, т. 3, с. 86.
- Ильичев С. Н., Константинова З. Ф., Ковалева М. П. А.с. 362032 (СССР). – Опубл. в Б.И., 1973, № 2.
- Балакин В. М., Теслер А. Г., Балакин С. М., Ильичев С. Н., Ковалева М. П. А.с. 481628 (СССР). – Опубл. в Б.И., 1975, № 31.
- Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под ред. Киселева А. В. М.: Изд-во МГУ, 1973, с. 226.
- Плаченов Т. Г., Черниговский И. Н., Кейер Б. Г. Завод. лаб., 1970, т. 36, № 1, с. 117.
- Цилипогтина М. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1981. 405 с.
- Тагер А. А., Дульцева Л. Д. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 853.
- Бруцкус Т. К., Салладзе К. М., Федорова М. А. Коллоидн. журн., 1974, № 36, с. 643.
- Тагер А. А., Цилипогтина М. В., Маковская Э. Б., Пашков А. Б., Люстгартен Е. И. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 10, с. 2370.
- Цилипогтина М. В., Тагер А. А., Адамова Л. В., Потапов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 3, с. 187.

Уральский лесотехнический институт
им. Ленинского комсомола

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
12.IX.1983

**SYNTHESIS AND STUDY OF POROUS STRUCTURE
OF NEW NITROGEN-PHOSPHORUS-CONTAINING NETWORK POLYMERS
ON THE BASIS OF ACRYLATES**

BALAKIN V. M., TSILIPOTKINA M. V., TESLER A. G.,
GEORGIEVSKAYA M. I., VYDRINA T. S.

S u m m a r y

The method of synthesis of nitrogen-phosphorus-containing complex-forming network polymers on the basis of methyl acrylate and divinyl benzene has been described and the sorptional capacity of some of them towards uranyl, copper and threevalent iron ions has been studied. The genesis of porous structure of these copolymers during polymeranalogous reactions — aminolysis with subsequent phosphorilation was followed. The general decrease of porosity was observed, the degree of these changes being dependent on content of crosslinking agent in copolymer and on the nature of aminating agent.