

© 1990 г. | М. В. Цилипоткина |, В. М. Балакин, Л. К. Колмакова,
Т. С. Выдрина, Е. Л. Захарова, Е. В. Медведева

**СИНТЕЗ И ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА
АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ
МЕТИЛАКРИЛАТА И ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

Описан синтез сополимеров метилакрилата с дивиниловым эфиром этиленгликоля и азотфосфорсодержащих ионитов на их основе. Методами плотностей и ртутной порометрии определены значения суммарного объема пор всех образцов и их радиусы. Полученные в среде инертного растворителя сополимеры обладают значительно большим суммарным объемом пор по сравнению с сополимером метилакрилата с дивинилбензолом, полученным в тех же условиях. Введение ионогенных групп в сополимеры приводит к уменьшению суммарного объема пор и их перераспределению по радиусам по сравнению с исходным сополимером. В анионитах суммарный объем пор уменьшается преимущественно в результате усадочных напряжений, вызываемых силами капиллярной кон contrации при удалении воды. В амфолитах значение суммарного объема пор зависит от соотношения величин усадочных напряжений и степени «сжатия» полимерной матрицы вследствие взаимодействия ионогенных групп, находящихся во внутрисолевой форме.

Азотфосфорсодержащие полиамфолиты (АФСП) обладают высокой обменной емкостью и селективностью к ряду цветных металлов, редкоземельных элементов, урану и актиноидам [1, 2], что делает их перспективными сорбентами для цветной металлургии, гидрометаллургии, хроматографии и др. Наиболее широко изученные АФСП на основе сетчатых сополимеров стирола с традиционно используемым сшивющим агентом (СА) – ДВБ отличаются нерегулярностью структуры сетки и плохой воспроизводимостью [3], наличием большого числа балластных фенильных групп и необходимостью при введении комплексообразующих групп стадии хлорметилирования с применением высокотоксичного моноксилодиметилового эфира.

Цель настоящей работы – синтез и исследование пористой структуры сополимеров и АФСП на основе метилакрилата (МА) и дивинилового эфира этиленгликоля (ДВЭЭГ).

Для синтеза сорбентов использовали сополимеры МА (квалификации ч.) с 7, 10, и 20% (от массы мономеров) ДВЭЭГ ($T_{кпп}=57^\circ$ при 1,999 кПа, $n_D^{20}=1,435$, содержание основного вещества 99%), полученные радикальной сополимеризацией в присутствии 30% инертного растворителя (изооктана); краткая характеристика сополимеров приведена в табл. 1.

Функциональные группы вводили в сополимеры с помощью реакции аминолиза и фосфорилирования. Аминолиз проводили 70%-ным водным раствором этилендиамина (ЭДА) или 80%-ным раствором гексаметилендиамина (ГМДА) при 373 К и весовом соотношении сополимер: раствор диамина = 1 : 5. Продолжительность реакции с использованием ЭДА составляла 20 ч, ГМДА – 30 ч. После отмычки дистиллированной водой и перевода аминогрупп полимеров в Cl^- -форму методами элементного анализа, кислотно-основного и аргентометрического титрования по методикам, описанным в работе [4], определяли емкость по 0,1 н. раствору HCl , мольную степень превращения сополимеров [5] и соотношение амино- и амидных групп в полученных продуктах [4]. Фосфорилирование сетчатых аминополимеров осуществляли смесью фосфористой кислоты и формалина в солянокислой среде [6]; после перевода АФСП во внутрисолевую форму определяли мольную степень конверсии [5].

Пористую структуру исходных сополимеров, анионитов и амфолитов оценивали величинами суммарного объема пор V_p определенными методом плотностей [7, 8] и дифференциальными кривыми распределения объема пор по их радиусам (ДКР), полученными на основании ртутно-порометрических измерений с использованием порометров высокого (ПА-3М) и низкого давления [9].

Таблица 1

Характеристика сополимеров метилакрилата с ДВЭЭГ

Количество дивинилового эфира этиленгликоля, %	Насыпная масса $m \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	Содержание, % *	
		C	H
7	0,48	55,8/55,0	7,0/6,8
10	0,39	55,8/55,8	7,1/7,3
20	0,38	55,7/55,9	7,2/7,1

* В числителе — вычислено, в знаменателе — найдено.

Таблица 2

Характеристика анионитов на основе сополимеров метилакрилата и ДВЭЭГ

Анионит	Диамин, используемый при аминолизе	N, %	$N \cdot 10^3$, кг-экв/кг	Мольная степень превращения	Обменная емкость по 0,1 н. HCl [ОЕ] · 10 ³ , кг-экв/кг	Мольное соотношение амино- и амидных групп в анионите	Удельный объем в воде, $v_{уд} \cdot 10^4$, м ³ /кг
АНЭ-80-7п	ЭДА	13,3	9,50	0,47	5,00	1,00 : 0,94	5,67
АНЭ-80-10п	ЭДА	13,0	9,29	0,46	4,65	1,00 : 1,00	4,58
АНЭ-80-20п	ЭДА	10,1	7,21	0,35	3,75	1,00 : 0,95	3,84
АНЭ-86-7п	ГМДА	6,5	4,64	0,25	2,40	1,00 : 0,92	4,72
АНЭ-86-10п	ГМДА	5,5	3,93	0,20	2,13	1,00 : 0,84	4,61
АНЭ-86-20п	ГМДА	4,9	3,50	0,18	1,85	1,00 : 0,90	3,77
АН-80-7п (с ДВБ) [10]	ЭДА	13,6	9,70	0,48	4,70	0,92 : 1,00	3,11

Таблица 3

Характеристика азотфосфорсодержащих полiamфолитов на основе сополимеров метилакрилата с ДВЭЭГ

Амфолит	[N], %	$[N] \cdot 10^3$, кг-экв/кг	[P], %	$[P] \cdot 10^3$, кг-экв/кг	Мольная степень превращения	Статическая обменная емкость по 0,1 н. NaOH [СОЕ] · 10 ³ , кг-экв/кг	Удельный объем в воде, $v_{уд} \cdot 10^4$, м ³ /кг
АНКФЭ-80-7п	7,2	5,17	11,2	3,61	1,15	9,85	3,39
АНКФЭ-80-10п	6,5	4,65	10,1	3,46	1,10	11,17	3,39
АНКФЭ-80-20п	5,0	3,58	7,6	2,45	0,85	10,59	3,49
АНКФЭ-86-7п	4,4	3,14	7,5	2,42	1,29	9,11	3,81
АНКФЭ-86-10п	3,1	2,23	5,8	1,87	1,07	9,85	3,23
АНКФЭ-86-20п	2,4	1,70	3,9	1,25	0,76	8,78	3,19
АНКФЭ-80-7п (с ДВБ) [10]	8,1	5,79	10,5	3,40	1,06	8,63	2,70

В табл. 2 и 3 приведены характеристики синтезированных анионитов и амфолитов. Как видно из табл. 2, соотношение амино- и амидных групп в аминополимерах близко к эквивалентному. Это означает, что в процессе аминолиза сополимеров ЭДА и ГМДА не происходит дополнительного сшивания полимерных цепей по непрореагировавшим сложноэфирным и аминогруппам, образующимся в результате реакции. При аминолизе ЭДА мольная степень превращения сополимера МА с ДВЭЭГ близка к мольной степени превращения сополимеров МА с ДВБ. Меньшая степень превращения при аминолизе ГМДА может быть обусловлена конкурирующим влиянием одновременно протекающей реакции гидролиза, меньшей проницаемостью полимера для больших по своему размеру молекул ГМДА. При фосфорилировании сополимеров с 7 и 10% ДВЭЭГ степень превра-

Таблица 4

Параметры пористой структуры сополимеров МА с ДВЭГ и ионитов на их основе

Образец	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³		Объем $V \cdot 10^3$, м ³ /кг		$V_p \times 10^3$, м ³ /кг	Радиусы, соответствую- щие пикам на ДКР, нм
	кажу- щаяся (ρ_k)	истинная (ρ_u)	кажущийся ($V_k = \frac{1}{\rho_k}$)	истинный ($V_u = \frac{1}{\rho_u}$)		
МА+ДВЭГ-7 (гелевый)	1,11	1,21	0,90	0,83	0,07	4; 9
МА+ДВЭГ-7п	0,60	1,20	1,66	0,83	0,83	420; 5400
АНЭ-80-7п	0,82	1,32	1,23	0,76	0,47	9; 490; 6100
АНКФЭ-80-7п	1,24	1,53	0,81	0,65	0,15	116; 370
МА+ДВЭГ-10п	0,57	1,19	1,76	0,84	0,92	10; 83; 510
АНЭ-80-10п	1,17	1,34	0,85	0,74	0,11	4; 600; 6400
АНКФЭ-80-10п	1,17	1,52	0,85	0,65	0,20	600
МА+ДВЭГ-20п	0,50	1,19	2,00	0,84	1,16	17; 630; 900
АНЭ-80-20п	1,05	1,29	0,95	0,77	0,18	4; 43; 550; 720
АНКФЭ-80-20п	0,99	1,47	1,01	0,68	0,33	560
АНЭ-86-7п	0,66	1,22	1,51	0,82	0,69	83; 290; 660
АНКФЭ-86-7п	1,26	1,42	0,79	0,70	0,09	4; 460
АНЭ-86-10п	1,00	1,23	1,00	0,81	0,19	4; 660
АНКФЭ-86-10п	1,15	1,41	0,87	0,71	0,16	720
АНЭ-86-20п	1,06	1,24	0,95	0,81	0,14	430; 560
АНКФЭ-86-20п	0,99	1,39	1,01	0,72	0,29	320; 540; 800

щения большие единицы, что возможно при образовании в амфолитах группировок как N-монометиленфосфоновой, так и N-бисметиленфосфоновой кислот.

На рис. 1 приведены типичные ДКР для сополимеров МА+ДВЭГ, полученных в присутствии растворителя с разным количеством СА, и сорбентов на их основе. Аналогичный вид имели порограммы и для других образцов, из которых следует, что для исходных сополимеров и анионитов наблюдается полимодальное распределение объема пор по радиусам. Амфолиты преимущественно обладают би- и мономодальным распределением объема пор.

В табл. 4 приведены значения радиусов пор r , рассчитанные по методике [9], значения кажущихся ρ_k и истинных ρ_u плотностей всех изученных образцов и их суммарный объем пор, рассчитанный по уравнению

$$V_u = \frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_u}. \quad \text{Из табл. 4 видно, что у сополимеров, полученных в при-}$$

существии инертного растворителя V_u на 1–2 порядка выше, чем у гелевых аналогов и сополимеров МА с ДВБ [10]. Замена ДВБ на ДВЭГ приводит к формированию более крупных пор с радиусами от десятков до тысяч нм, из которых в амфолитах преимущественно сохраняются поры с радиусами в несколько сотен нм. По мере увеличения количества СА в ряду сополимеров и амфолитов значение V_u закономерно возрастает, что согласуется с полученными ранее закономерностями [11]. У всех анионитов и амфолитов при прочих равных условиях значение V_u меньше, чем у исходных сополимеров. На величину V_u амфолитов оказывает влияние природа аминирующего агента: при аминолизе ЭДА значение V_u амфолитов во всех случаях больше, чем для амфолитов с фрагментами ГМДА.

Изменения пористости под влиянием полимераналогичных превращений наблюдали и ранее для сополимеров стирола с ДВБ и МА с ДВБ [10, 12]. Было показано [8, 11], что эти изменения могут быть связаны с рядом факторов, действующих в противоположных направлениях: с возможностью дополнительного сшивания в процессе полимераналогичных

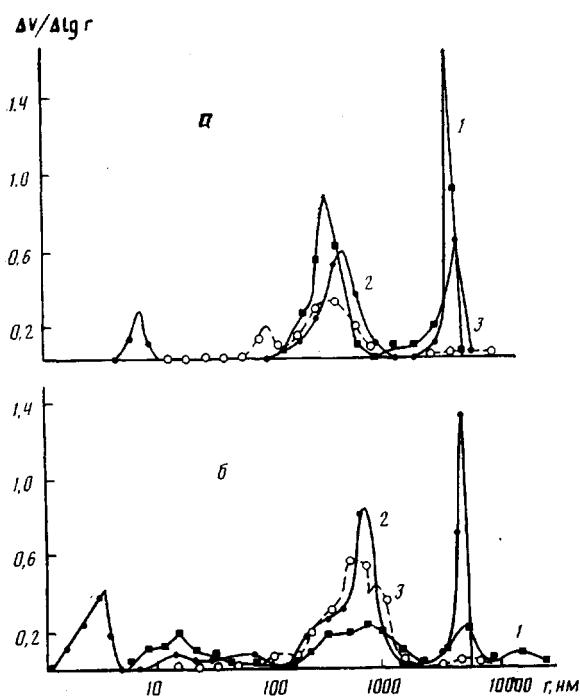


Рис. 1

Рис. 1. ДКР объема пор по радиусам сополимеров МА+ДВЭГ и продуктов их аминолиза и фосфорилирования с 7 (а) и 20% ДВЭГ (б): 1 – исходный сополимер, 2 – аминированный ЭДА, 3 – фосфорилированный после аминолиза ЭДА

Рис. 2. Зависимость величины V_n амфолитов от количества сшивющего агента исходного сополимера МА+ДВЭГ для аминирующих агентов ГМДА (1) и ЭДА (2)

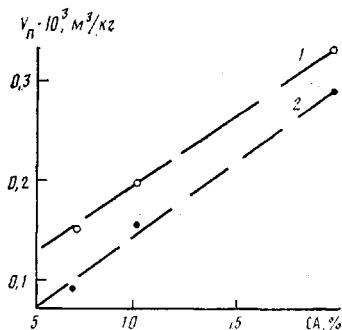
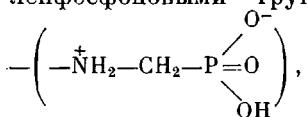


Рис. 2

превращений; с введением функциональных групп, занимающих часть свободного объема в полимере; с изменением природы сополимера при модификации, что приводит к изменению его термодинамического средства к низкомолекулярной жидкости, в среде которой проводится полимераналогичное превращение и удаление которой при подготовке полимеров к исследованию вызывает усадочные явления вследствие действия сил капиллярной контракции. Поскольку, как отмечено выше, при аминолизе диаминами не происходит дополнительного сшивания цепей макромолекул, то генезис пористой структуры сополимеров МА и ДВЭГ, по-видимому, обусловлен двумя последними факторами. Для оценки влияния объема и химической природы введенных заместителей на изменение V_n мы проследили за изменением истинного V_n и кажущегося V_n' объемов полимеров.

Из табл. 4 следует, что V_n сополимеров после обработки диаминами уменьшается, причем падение V_n после аминолиза ЭДА более значительно, чем после аминолиза ГМДА. Очевидно, появление в полимере аминоамидных групп приводит к усилению взаимодействия между участками макромолекул за счет сильных водородных связей. Небольшие по размеру заместители с фрагментами ЭДА не оказывают при этом существенных стерических затруднений, и V_n значительно уменьшается. Большие по размеру аминоамидные группы с фрагментами ГМДА затрудняют образование прочных водородных связей и ослабляют межмолекулярное взаимодействие. В результате V_n таких аминополимеров понижается незначительно. Фосфорилирование приводит к более резкому понижению V_n всех образцов полимеров. Видимо, между образующимися аминометиленфосфоновыми группами, находящимися во внутрисолевой форме



возникает настолько сильное внутри- и меж-

молекулярное взаимодействие, что обеспечивается очень плотная упаков-

ка макромолекул и понижение V_n («сжатие» полимерной матрицы). Поскольку во всех случаях после модификации V_n уменьшается, собственный объем вводимых заместителей мало сказывается на величине V_n , в большей степени влияет химическая природа заместителей.

Каждый общий объем сополимеров V_k после аминолиза падает (табл. 4). Это возможно как вследствие понижения V_n , так и в результате сильных усадочных явлений при удалении воды, которые приводят к «стягиванию» стенок пор и уменьшению порового пространства и обусловлены также химической природой, а именно полярностью вводимых групп. Понижение V_k происходит в значительно большей степени по сравнению с уменьшением V_n ; следовательно, на изменение V_k и падение V_n после аминолиза преимущественно влияют усадочные напряжения в аминополимерах. После фосфорилирования слабосщитых полимеров (7% ДБЭЭГ) также наблюдается значительное понижение V_k по сравнению с V_n . Следовательно, уменьшение V_k и V_n происходит в основном за счет усадочных явлений, как и в анионатах. У сильносщитых АФСП (20% ДВЭЭГ) V_n понижается, а V_k возрастает. По-видимому, такие АФСП меньше подвергаются действию сил капиллярной контракции, так как обладают более жесткой структурой и содержат меньшее количество введенных полярных групп (табл. 3). В результате ослабления усадочных напряжений и одновременного снижения V_n суммарный объем пор таких АФСП увеличивается.

Анализ взаимосвязи между количеством СА, используемого при синтезе сополимеров и значениями V_n получаемых на их основе амфолитов, показал, что между этими величинами наблюдаются прямолинейные зависимости (рис. 2).

Предположив, что такие зависимости соблюдаются во всей изученной области изменения количества СА, можно определять V_n амфолитов, зная долю СА в исходных сополимерах МА с ДВЭЭГ, полученных в присутствии 30% изооктана.

В заключение выражаем глубокую признательность А. А. Тагер за обсуждение статьи и ценные критические замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михлишанский А. З., Лейкин Ю. А., Яковлев Ю. В., Савельев Б. В. // Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. № 7. С. 1284.
2. Лейкин Ю. А., Амелина А. С. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 7. С. 1768.
3. Салладзе К. М. // Пласт. массы. 1967. № 3. С. 10.
4. Полянский А. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М., 1976. С. 139.
5. Коршак В. В., Лейкин Ю. А., Амелина А. С., Поликарпов А. П. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 6. С. 440.
6. Балакин В. М., Тэслер А. Г., Балакин С. М., Ильинцев С. Н., Ковалева М. П. А. с. 481628 СССР // Б. И. 1975. № 31. С. 85.
7. Плаченов Т. Г., Черниговский И. Н., Кейер Б. Г. // Завод. лаб. 1970. Т. 36. № 1. С. 117.
8. Цилипогкина М. В. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1981. 405 с.
9. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под ред. Киселева А. В. М., 1973. 226 с.
10. Балакин В. М., Цилипогкина М. В., Тэслер А. Г., Георгиевская М. И., Выдрина Т. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1035.
11. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М., 1978. 544 с.
12. Бруцкус Т. К., Салладзе К. М., Федцова М. А., Уварова Э. А., Люстгартен Е. И., Йткина М. И., Слабкая Л. Д. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1247.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
13.04.89

Уральский лесотехнический институт
им. Ленинского комсомола