

УДК 541(49+64):547.241

ИОНООБМЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИЕ 1,1-ДИФОСФОНАТНЫЕ ГРУППЫ

© 1996 г. Н. В. Михалин, И. С. Алферьев

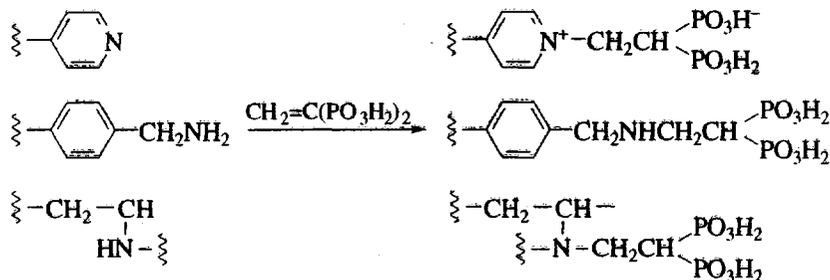
Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3

Поступила в редакцию 06.02.95 г.

Доступность и высокая реакционная способность винилидендифосфоновой кислоты позволили использовать ее для модификации полимеров, содержащих нуклеофильные центры. Получены новые полимеры с хелатообразующими 1,1-дифосфонатными группами, оценена обменная емкость по меди при различных значениях pH.

До настоящего времени не исследованы полимеры с 1,1-дифосфонатными группами, хотя они представляют интерес как сильные комплексообразователи для поливалентных ионов. Попытки их получения путем полимеризации винилидендифосфоновой кислоты, согласно данным [1, 2], к успеху не привели.

В результате изучения реакции нуклеофильного присоединения к винилидендифосфоновой кислоте (I) [3, 4] нам удалось распространить эту реакцию на полимерные матрицы, содержащие нуклеофильные центры и в результате получить новые хелатообразующие ионообменные полимеры



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные гранулированные сополимеры получали по методикам [5] (таблица). В качестве сшивающих агентов применяли дивинилбензол (примеры 1–6). Матрица в примере 4 получена путем аминирования уротропином хлорметилстирола (16.9% Cl) и на основе *n*-винилбензиламина (примеры 5, 6). Примеры 7, 8 представлены конденсационными полимерами на основе полиэтиленimina и дибромэтана. Все полимеры перед использованием подвергали экстракции ацетоном или диоксаном.

На модификацию брали фракцию 30–60 меш. Количество функциональных групп, содержащихся в навеске исходной смолы, определяли по содержанию азота. Получение и анализ кислоты I описаны в работе [6].

Навеску исходных полимеров промывали 5%-ным раствором едкого натра, затем водой до нейтральной реакции. Полимер заливали водным раствором кислоты I и нагревали при периодическом встряхивании. Затем продукт промывали на

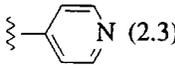
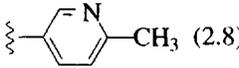
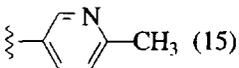
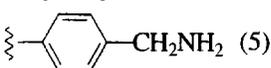
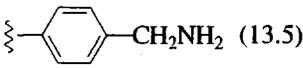
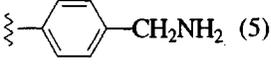
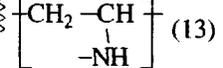
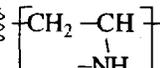
колонке последовательно водой, 10%-ным раствором соляной кислоты или аммиака и снова водой. Количество фиксированных 1,1-дифосфонатных групп рассчитывали по содержанию фосфора. Степень модификации определяли по мольному соотношению количества 1,1-дифосфонатных групп к количеству азотсодержащих групп, взятых на модификацию.

У полученных полимеров оценена емкость по Cu^{2+} при различных значениях pH. Содержание десорбированной меди в элюатах определяли комплексометрически [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Количество сшивающего агента в исходном полимере не должно превышать 5%. Это позволяет получать гранулы с удовлетворительными физико-механическими характеристиками, достаточно высокой степенью модификации и приемлемой кинетикой сорбции – десорбции меди.

Модификация полимеров винилидендифосфоновой кислотой

При- мер, №	Исходная матрица (сшивающий агент, мас. %)	Условия реакции время, ч/Т, °С	Мольное от- ношение в ре- акции : азот	Степень модифи- кации, %	Содержание фос- фора в получен- ном полимере, %	Емкость по меди, мг-экв/г сухой смолы (рН)
1	 (2.3)	6/100	1.50	96	18.38	5.8 (2.0) 7.4 (4.5) 9.6 (10.5)
2	 (2.8)	6/100	1.88	82	14.85	6.6 (4.5) 7.1 (11.5)
3	 (15) (макропористый)	12/90	1.51	65	13.58	5.2 (11.5)
4	 (5)	25/95	1.86	75	14.81	8.2 (12.5)
5	 (13.5)	6/90	2.76	48	8.77	6.1 (12.5)
6	 (5)	6/95	1.89	75	15.40	8.1 (12.5)
7	 (13)	5/95	0.26	8	5.93	4.0 (11.5)
8		24/95	0.75	24.5	14.80	7.5 (11.5)

На скорость модификации влияет способ получения матрицы. Так, модификация аминированного хлорметилстирола (таблица, пример 4) протекает несколько труднее, чем сополимера ДВБ с *n*-винилбензиламином (пример 6). Низкая степень модификации полимеров из примеров 7 и 8 обусловлена высоким содержанием сшивающего агента и стерической доступностью аминогрупп (вторичные и третичные аминогруппы вступают в реакции значительно труднее). Оптимальное значение рН реакции должно быть ниже, чем pK_a нуклеофила [3]. Эта закономерность прослеживается и при проведении реакций на матрицах с некоторым сдвигом к более низким значениям рН.

Полученные полимеры обладают высокой емкостью по Cu^{2+} ; особенно это проявляется при сорбции из аммиачных растворов (рН 11.5–12.5). При сорбции из кислых растворов емкость понижается. Необходимо отметить, что наличие в кислых растворах ионов Fe^{3+} подавляет сорбцию Cu^{2+} в 4–5 раз. Это, вероятно, связано с тем, что ионы Fe^{3+} , образуя на поверхности прочные комплексы с соседними 1,1-дифосфонатными группами, препятствуют набуханию гранул и диффузии Cu^{2+} внутрь их, хотя ионы Fe^{3+} сорбируются в следовых количествах.

Испытания модифицированных смол с пиридиневыми циклами показали их высокую стойкость в кислых и окисляющих средах. Обработка образцов 5 М азотной кислотой в течение 250 ч не приводит к понижению емкости. Однако действие сильных оснований вызывает раскрытие циклов, как это имеет место в случае кватернизованных пиридинов [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 1204967 Brit. 1970.
2. Vater H.R., Bolster R.N. Pat. 3546151 USA. 1971.
3. Михалин Н.В. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т химической кинетики и горения СО АН СССР, 1980.
4. Алферьев И.С., Котляревский И.Л., Михалин Н.В., Новикова В.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 12. С. 2802.
5. Тропцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.Н. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
6. Алферьев И.С., Михалин Н.В., Котляревский И.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 5. С. 1122.
7. Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. С. 243.
8. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. С. 694.

Ion-exchange Polymers with Chelating 1,1-Diphosphonic Acid Groups**N. V. Mikhailin and I. S. Alfer'ev***Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Division Russian Academy of Sciences
Institutskaya str. 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

Abstract—Vinylidenediphosphonic acid was used to modify polymers that contain nucleophilic sites. New polymers bearing chelating 1,1-diphosphonic acid groups were prepared. Their exchange capacity with respect to copper was estimated at different pH.