

Член-корреспондент АН СССР Б. Н. ЛАСКОРИН,
Л. А. ФЕДОРОВА, Н. П. СТУПИН

ЭФФЕКТ ПОСЛЕПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО СШИВАНИЯ АНИОНИТОВ

Ввиду специфичности некоторых производств, использующих ионообменные смолы, требования, предъявляемые к качеству и стабильности свойств синтетических ионитов, все возрастают. Степень сшитости является одним из самых важных факторов, определяющих многие эксплуатационные показатели ионообменных смол (сорбционная способность, набухаемость, прочность, селективность и др.). Однако, несмотря на большие масштабы производства и обширный ассортимент ионитов, выпускаемых во всем мире, методы определения структуры и количества сшивки в готовых ионитах не разработаны. Наиболее простую задачу представляет определение количества сшивки в ионообменных смолах полимеризационного типа, так как количество сшивки в них определяется соотношением мономеров при сополимеризации. Предложенный нами для этого случая метод ⁽¹⁾ основан на измерении отношения оптических плотностей полос сшивки и основы полимера в и.-к. спектрах готовых ионитов.

Значительно более сложную задачу представляет определение количества сшивки в ионитах, в процессе синтеза которых могут возникать дополнительные сшивки послеполимеризационного типа.

Ранее нами предложен способ ⁽²⁾ количественного определения дивинилбензольной сшивки в сополимерах стирола с помощью и.-к. спектров по полосе поглощения внеплоскостных деформационных колебаний С—Н пара-дизамещенных бензольных колец. В спектре анионита АМП (продукт аминирования пиридином хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом) эта полоса проявляется при 831 см⁻¹. С увеличением количества дивинилбензольной сшивки интенсивность указанной полосы возрастает (рис. 1).

В процессе синтеза смолы, например на стадии хлорметилирования, возможно образование дополнительных сшивок ⁽³⁻⁵⁾. Сравнение возможных структур дополнительных сшивок послеполимеризационного типа и дивинилбензольных показывает, что внеплоскостные деформационные колебания С—Н дизамещенных бензольных колец характерны для обоих типов сшивки.

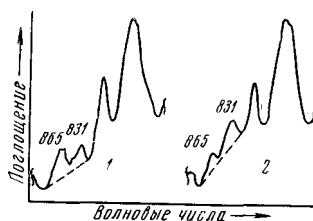
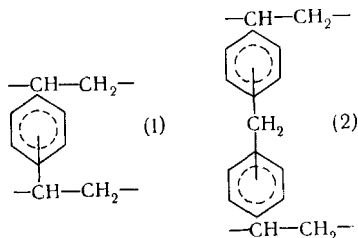


Рис. 1. И.-к. спектры смолы АМП с различным содержанием дивинилбензольной сшивки: 1—8%; 2—15% ДВБ



Следовательно, величина интенсивности полосы при 831 см^{-1} зависит от общего содержания сшивки. Однако следует иметь в виду, что интенсивность и.к. поглощения в случае сшивок второго типа должна быть в 2 раза выше, так как внеплоскостные деформационные колебания C—H кольца для замещенных бензола являются характеристичными как по частоте, так и по интенсивности в соответствии с правилом аддитивности. Оказалось удобным, как и в ранее описанных случаях ⁽¹⁾, в качестве меры количества сшивки использовать отношение оптических плотностей полос сшивки и основы смолы $D^*(831) / D^*(865)$. Основная трудность заключалась в том, чтобы найти способ, позволяющий путем измерения относительной интенсивности одной полосы определять как общее содержание сшивок, так и количество сшивок каждого вида в отдельности.

Специальными опытами было установлено, что образцы смол АМП без дополнительных сшивок могут быть получены только при «мягких» условиях хлорметилирования и только при высоких содержаниях исходной дивинилбензольной сшивки.

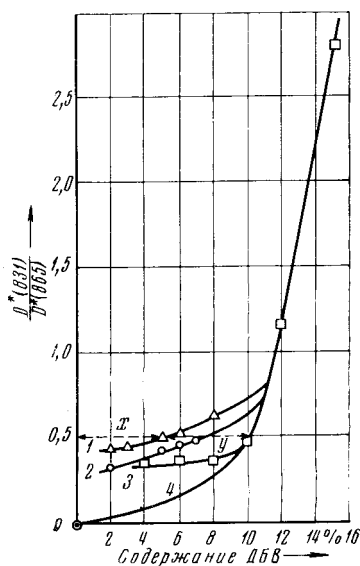


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость отношения оптических плотностей в спектрах смол АМП от дозировки ДВБ для различных катализаторов и режимов хлорметилирования: 1, 2 — $t = 59^\circ$; $\tau = 4$ час. 1 — 60% TiCl_4 ; 2 — 15% SnCl_4 , 3 — 60% SnCl_4 , $t = 40^\circ\text{C}$, $\tau = 12$ час.

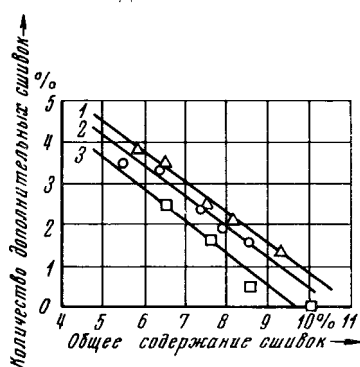


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости количества дополнительных сшивок от общего содержания сшивок в смолах АМП для различных катализаторов и режимов хлорметилирования. Обозначения те же, что на рис. 2

ки. Эта кривая имеет параболический вид и, естественно, проходит через начало координат, так как при отсутствии сшивок $D^*(831) = 0$.

При уменьшении дозировки дивинилбензола ниже 10% кривые, относящиеся к образцам смол, полученным при различных условиях хлорметилирования и с использованием различных катализаторов, обнаруживают различные положительные отклонения от кривой 4 (рис. 2). Эти отклонения служат прямым доказательством образования дополнительных сшивок постполимеризационного типа. По величине отклонения можно определить количество дополнительных сшивок. Покажем это на примере. Пусть режим хлорметилирования анализируемой смолы соответствует кривой 1 на рис. 2, а соотношение $n = D^*(831) / D^*(865)$, найденное из спектра, равно 0,5. Тогда количество дивинилбензольных сшивок $x = 5\%$, а содержание дополнительных сшивок по отклонению в соответствии с правилом аддитивности равно $y/2 = (10,2 - 5) / 2 = 2,6\%$. Общее содержание сшивки: $x + y/2 = 7,6\%$.

Естественно, что раздельное точное определение сшивок послеполимеризационного типа и дивинилбензольных возможно только при условии строгого соблюдения выбранного режима хлорметилирования. Однако даже в том случае, когда режим хлорметилирования неизвестен, этим методом всегда можно определить содержание дополнительных сшивок. Следует

Т а б л и ц а 1
Сопоставление свойств анионитов АМП со структурой сшивок

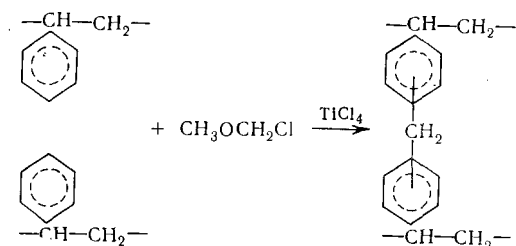
№№ п.п.	Содержание сшивок, %		С _{двб} /С _{доп}	ПОЕ по хлорметилу, мг-экв/г	Емкость по молибдену*, мг/г
	ДВБ	дополнительных			
1	2	3,8	0,52	3,3	33,5
2	3	2,9	1,03	3,4	27,5
3	4	2,7	1,48	3,4	20,3
4	6	2,0	3,0	3,0	6,8

* Емкость определена при сорбции из раствора, содержащего 0,5 г/л Мо, 50 г/л Na₂SO₄; рН 1,5. Соотношение смола : раствор = 1 : 100.

заметить, что данный метод удобен для определения количества сшивок послеполимеризационного типа в смолах с упорядоченной макромолекулярной структурой (изопористые смолы), так как в них практически отсутствуют дивинилбензольные сшивки. В этом случае знание режима хлорметилирования совершенно необязательно.

В результате анализа большого количества образцов анионитов установлено, что количество образующихся дополнительных сшивок зависит от дозировки дивинилбензола на стадии сополимеризации, от типа катализатора и режима хлорметилирования. При малых содержаниях дивинилбензольной сшивки образуется большее количество дополнительных сшивок. Хлорметилирование в более «жестком» режиме и использование в качестве катализатора TiCl₄ вместо SnCl₄ также способствует возникновению дополнительных сшивок (см. рис. 3).

Влияние различных факторов на степень послеполимеризационного сшивания и возможный механизм самого процесса можно представить следующим образом. При увеличении концентрации катализатора хлорметилирования и достаточной концентрации хлорметилирующего агента концентрация атакующего электрофила будет возрастать. Повышение температуры увеличивает скорость диффузии в набухшем сополимере. Большему набуханию сополимера в растворе хлорметилирующей смеси способствует снижение содержания исходной дивинилбензольной сшивки. Все это создает условия, благоприятные для одновременного или почти одновременного завершения атаки электрофила по месту многих полистирольных ядер, в том числе в находящихся в непосредственной близости ядрах смежных цепей. Результатом такого взаимодействия, наряду с хлорметилированием, вероятно, и является образование между цепями полимера дополнительных поперечных сшивок.



Можно полагать, что различие в структурах дивинилбензольных и послеполимеризационных сшивок отразится на свойствах готовых смол.

Располагая данными о структуре сшивок, можно сопоставить эти данные с сорбционными показателями смол. Характеристикой структуры сшивок в смолах АМП, содержащих сшивки различных типов в соизмеримых количествах, может служить, по нашему мнению, соотношение содержаний дивинилбензольных и дополнительных сшивок. Это позволяет учесть одновременно как дозировку дивинилбензола, так и, косвенно, условия хлорметилирования. Используя соотношение $C_{\text{двб}} / C_{\text{доп}}$ для характеристики структуры сшивок, можно сравнивать образцы смол, полученные при различных условиях хлорметилирования.

В табл. 1 приведены некоторые характеристики отдельных партий промышленных смол АМП в сопоставлении с результатами определения в них количества и вида сшивки. Специально были выбраны образцы анионитов с близкими величинами ПОЕ по хлор-иону.

Можно заметить, что существует явная корреляция между сорбционной способностью и структурой сшивок. Увеличение доли дивинилбензольных сшивок в 6 раз приводит к снижению емкости по молибдену примерно в 5 раз.

Выявленные закономерности послеполимеризационного сшивания могут быть использованы при выборе катализаторов и условий хлорметилирования для синтеза новых марок селективных ионитов и улучшения качества выпускаемых смол.

Поступило
27 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Н. Ласкорин, Л. А. Федорова и др., Зав. лаб., **34**, 8, 966 (1968).
² Б. Н. Ласкорин, Л. А. Федорова, Н. П. Ступин, Пластические массы, № 12, 46 (1971). ³ R. E. Anderson, Ind. and Eng. Chem., **3**, 85 (1964). ⁴ С. В. Рогожин, В. А. Даваков, Высокомолек. соедин., **A9**, 6, 1286 (1967). ⁵ Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Елькин, Ионный обмен, Сорбция органических веществ, «Наука», 1969.