УДК 661.183.12

К ВОПРОСУ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ИОНИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Журавлёв Владимир Александрович,
канд. техн. наук, доцент

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

Аннотация

Представлены результаты исследования влияния условий синтеза сополимера стирола и дивинилбензола на свойства сополимера и ионитов на его основе. Предложены различные концентрация инициатора (пероксида бензоила), содержание дивинилбензола в техническом продукте и температурно-временные параметры процесса сополимеризации. На основе полученных образцов сополимера в стандартных условиях был синтезирован высокоосновный анионит типа АВ-17 и изучены его эксплуатационные характеристики по стандартным методикам, используемым в промышленности в соответствии с ТУ на продукт. Показано, что все показатели свойств хлорметилированного сополимера (ХМС), анионита в хлоридной и гидроксильной форме превышают показатели качества, предусмотренных ТУ.

Ключевые слова: *сополимеры, иониты, качество*

В промышленности высокомолекулярных соединений особое место занимает производство высокомолекулярных ионообменных материалов. Иониты используют в разных сферах и, прежде всего, в процессах водоподготовки для тепловых электростанций и ряда химических производств, для катализа раздичных химических процессов и др. Иониты представляют собой твёрдые вещества в виде сферических гранул. Одно из необходимых требований, предъявляемых к ним, – они не должны растворяться ни в каких средах. Этого можно достичь только путём создания пространственно сшитой структуры полимерной основы для ионитов. Для этой цели проводят сополимеризацию моновиниловых мономеров с дивиниловыми. Среди многочисленных разновидностей ионообменных материалов и полимерных основ для их получения ведущее место в мире принадлежит сополимеру стирола и дивинилбензола – полупродукту для синтеза как катионитов, так и анионитов с различными функциональными группами.

Широкое использование сополимеров стирола и дивинилбензола объясняется их структурным сродством – в полимерной матрице, фрагмент которой приведён в работе [1], нет «посторонних» фрагментов. Процесс сополимеризации протекает по радикальноцепному механизму в присутствии инициатора, например пероксида бензоила, по реакции, представленной на рис. 1.

На эксплуатационные характеристики ионитов на стиролдивинилбензольной основе оказывает влияние, прежде всего, структура полимерной матрицы, которая может быть весьма неоднородной. Проблема состоит в том, что для создания однородной структуры участвующие в реакции сомономеры (стирол и дивинилбензол) должны полимеризоваться с одинаковой скоростью для обеспечения равномерного распределения в матрице поперечных сшивок в виде фениленовых мостиков. Это необходимо для равнодоступности всего объёма гранулы сополимера для реагентов в процессе его дальнейшего превращения в иониты и для обеспечения более благоприятных условий при эксплуатации ионитов и их регенерации. Достичь этого непросто в связи с тем, что в гомогенной мономерной смеси дивинилбензол полимеризуется с более высокой скоростью, чем стирол, и основное его количество расходуется на начальной стадии сополимеризации. При этом образуются «густосшитые» области матрицы, труднодоступные для реагентов. В то же время при дальнейшем превращении мономеров в сополимер образуются длинные участки цепей без поперечных мостиков.

Задача исследований – обеспечить такие условия сополимеризации, когда скорости полимеризации стирола и дивинилбензола будут максимально приближены и, следовательно, поперечные мостики между цепями будут распределены более равномерно. Среди прочего известно, что разница в скоростях полимеризации исходных мономеров дифференцируется с повышением температуры сополимеризации – чем выше температура, тем эта разница больше. Отрицательное влияние на структурообразование имеет повышенное содержание в мономерной смеси инициатора. В предыдущих работах было изучено влияние некоторых инертных растворителей, селективных ингибиторов, снижающих скорость полимеризации дивинилбензола, и некоторые другие. Разработана методика оценки структуры поли-

Таблица 1. Показатели качества сополимера стирола и дивинилбензола

Показатели	Удельный объем, см³/г		Содержание летучих, %	Содержание влаги, %
	в толуоле	в МХДМЭ		
ТУ	2,4–2,7	–	не более 1,0	не более 0,05
Испытуемый образец	2,54	2,50	0,8	0,03

мерной матрицы по кинетическим характеристикам процесса набухания сополимера в инертных растворителях с расчётом энергий активации указанного процесса [2].

В настоящей работе главное внимание было уделено влиянию на качество сополимера и ионитов на его основе содержанию инициатора и дивинилбензола в мономерной смеси и температурно-временному режиму процесса.

Синтез сополимера вели в стеклянном термостатированном лабораторном реакторе. Для синтеза использовали мономерную смесь в составе:

– стирол марки СДЭБ, ГОСТ 1000-90;

– дивинилбензол с содержанием основного вещества 60,15 %;

– пероксид бензоила марки А, ГОСТ 14888-78.

Для приготовления крахмального клейстера, в котором диспергировали приготовленную мономерную смесь, использовали дистиллированную воду и крахмал картофельный высшего сорта, ГОСТ 76-78. 99.

После приготовления стабилизирующего крахмального клейстера, охлаждения до температуры 40–50 °С и определения его вязкости (10–15 сантипуаз) при строго определённом числе оборотов мешалки вводили в реактор мономерную смесь. При непрерывном перемешивании от начала до окончания процесса вели процесс по ступенчатому температурному режиму.

По окончании процесса сополимер отмывали от крахмала до полного отсутствия, высеивали фракцию 0,25–0,8 мм, отжимали от избытка влаги и сушили под вакуумом при 60–65 °С.

Как показал научный и производственный опыт, наиболее чувствительным к качеству сополимера оказался анионит, получаемый путём последовательных реакций хлорметилирования и аминирования сополимера и завершающей стадией перевода анионита из хлоридной формы в рабочую – гидроксидную.

Для получения независимой оценки качества сополимера и анионита на его основе образец был передан в центральную заводскую лабораторию Кемеровского ОАО «Азот», где по стандартным методикам был проанализирован сополимер (табл. 1). О качестве сополимера судили по показателям:

– удельный объём набухшего сополимера в толуоле и монохлордиметиловом эфире (МХДМЭ);

– массовая доля остаточной влаги;

– массовая доля летучих веществ.

Из табл. 1 видно, что сополимер соответствует требованиям ТУ 6-05-1811-83 по всем указанным показателям.

Синтез анионита вели в строго стандартных условиях во избежание влияния каких-либо иных факторов, кроме качества сополимера, на его эксплуатационные показатели. Схема синтеза представлена на рис.2..

О качестве анионита, полученного на основе представленного образца сополимера, судили по следующим показателям:

– массовая доля хлора в хлорметилированном сополимере (ХМС);

– механическая прочность гранул хлорметилированного сополимера (ХМС);

– осмотическая стабильность технического анионита в Cl-форме;

– динамическая обменная ёмкость (ДОЕ);

– статическая обменная ёмкость (СОЕ);

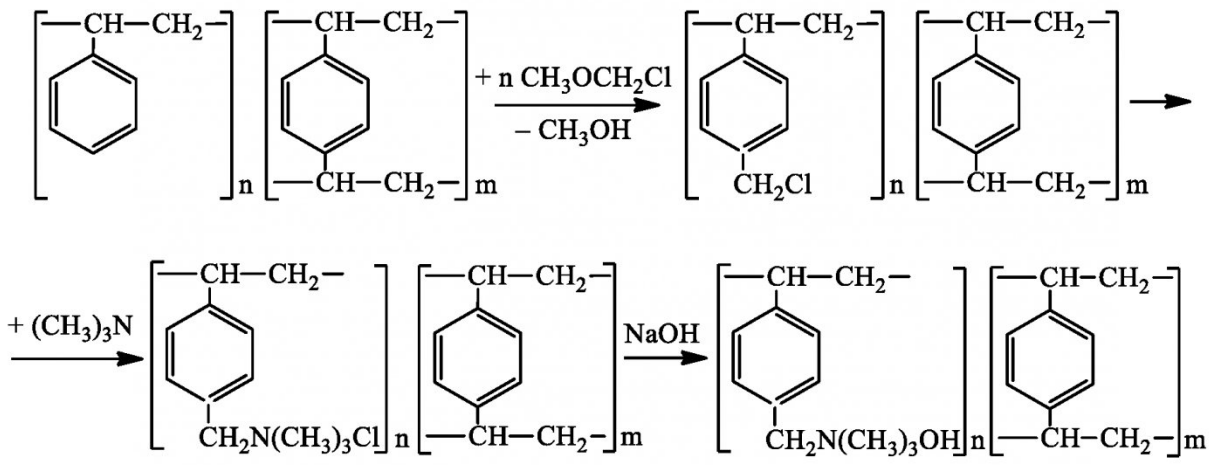

Рис. 1

Таблица 2. Показатели качества хлорметилированного сополимера и анионита

Требования	ХМС		Анионит					
	массовая доля хлора, %	механическая прочность, %	Cl-форма		OH-форма			
			механическая прочность, %	осмотическая стабильность, %	СОЕ, мг-экв/см^3	ДОЕ, мг-экв/дм^3	механическая прочность, %	осмотическая стабильность, %
ТУ	15–17	≥ 98	≥ 96	≥ 95	≥ 1,15	≥ 690	≥ 96	≥ 98
Испытуемый образец	15,41	100	100	100	1,275	690	100	99,6

– осмотическая стабильность анионита, переведённого в ОН-форму.

Результаты анализа приведены в табл. 2.

Из результатов исследований видно, что по всем показателям испытуемый образец либо соответствует требованиям технических условий, либо превосходит их. Особого внимания заслуживают показатели механической прочности гранул как хлорметилированного сополимера, так и анионита, и осмотической стабильности – стойкости гранул к разрушению при многократном переводе из хлоридной формы в гидроксильную и обратно. Оба показателя равны 100 %, что с учётом показателей обменной ёмкости характеризует высокие эксплуатационные возможности анионита.

Полученные в результате исследований данные создают предпосылки для разработки технологии и создания производства анионита, характеризующегося показателями, соответствующими уровню международных стандартов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Журавлёв В. А.* Оценка структуры пространственно-сшитых сополимеров // Вестник Кузбасского государственного технического университета, 2007. – № 6. С. 151- 152.

2. *Журавлёв В. А.* Прибор и методика для изучения процессов взаимодействия твёрдых частиц с жидкостями и газами // Вестник Кузбасского государственного технического университета, 2003. – № 1. С. 78-79.

Поступило в редакцию 27.04.2015

TO IMPROVE THE QUALITY OF THE COPOLYMERS OF STYRENE AND ION EXCHANGERS

Zhuravlev Vladimir A.,
C.Sc. (Engineering), Associate Professor. Phone 8-3842- 39-63-35

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Abstract

Presents the results of research of influence of synthesis conditions of styrene and divinylbenzene copolymer on the properties of copolymer and ion exchangers based on it. To study were offered various concentration of initiator (benzoyl peroxide), the content of the technical product and divinylbenzene time-temperature copolymerization process parameters. On the basis of the obtained samples of the copolymer in an vysokoosnovnyj was synthesized anion exchanger type AB-17 and studied his performance by standard methods used in industry, in accordance with the technical specifications for the product. Shows that all properties of hlormetilirovannogo copolymer (KHMS), anion in chloride and hydroxyl form higher than the quality of the. .

Keywords: *copolymers, resins, quality*

REFERANCES

1. Zhuravljov V. A. Ocenka struktury prostranstvenno-sshityh sopolimerov // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tehnicheskogo universiteta, 2007. – № 6. S. 151- 152.

2. Zhuravljov V. A. Pribor i metodika dlja izuchenija processov vzaimodejstvija tvjordyh chastic s zhidkostjami i gazami // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tehnicheskogo universiteta, 2003. – № 1. S. 78-79.

Received 27April 2015