

УДК 661.183.12

В. А. Журавлев

ОЦЕНКА СТРУКТУРЫ ПРОСТРАНСТВЕННО-СШИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

В производстве полимеризационных ионообменных смол различного назначения в качестве полимерной основы используется пространственно-сшитый сополимер стирола и дивинилбензола (ДВБ). Сополимер получают способом супензионной сополимеризации в водной среде стабилизатора, в результате чего получают продукт в виде гранул строго сферической формы и различного размера.

На основе этих сополимеров в промышленных масштабах производят катиониты и аниониты с различными функциональными (ионогенными) группами. К главным продуктам этого класса относятся сильно-кислотный сульфокатионит и высокоосновный анионит, получившие в нашей стране наименование соответственно КУ-2 и АВ-17.

Основные требования, предъявляемые к указанным ионитам: обменная способность, измеряемая в статических и динамических условиях, осмотическая стабильность (устойчивость к разрушению при переводе из одной химической формы в другую в процессе эксплуатации и регенерации), механическая прочность и др.

При стандартных условиях полимераналогичных превращений эти свойства в полной мере зависят от структуры стиролдивинилбензольной матрицы. Термин „структура“ для пространственно-сшитых сополимеров имеет весьма условный характер. Известно, что структура линейных полимеров (гомополимеров) в большинстве случаев аморфна и выглядит в виде глобул различной степени свернутости. Оценка структуры даже линейных полимеров сложна и неоднозначна. С помощью, например, электронной микроскопии удается только

зафиксировать более или менее „заклубленные“ участки.

Еще более сложно оценить структуру пространственно-сшитого сополимера, каковым является сополимер стирола и ДВБ.

Фрагмент матрицы сополимера представлен на рис. 1. Как показали исследования, главным показателем качества сополимера является равномерность „межузельных расстояний“ (равномерность распределения сшивок), определяемая распределением в полимерной сетке фениленовых мостиков. Проблема в том, что в гомогенной мономерной смеси стирол и дивинилбензол ведут себя по-разному – скорость полимеризации ДВБ значительно выше скорости полимеризации стирола и разница в скоростях дифференцируется с повышением температуры. В результате этого образуется структура, характеризующаяся наличием в матрице значительных по длине участков „несшитых“ полистирольных цепей и „густосшитых“ областей. В густосшитых областях затруднена сорбция ионов в процессе эксплуатации ионитов и, особенно, десорбция в процессе регенерации. Эти же области обусловливают напряженность в матрице и, соответственно, снижение осмотической стабильности и механической прочности ионитов.

Создание равномерно-сшитой матрицы – задача чрезвычайно важная, и ее решение является вопросом стратегии и тактики исследований в этом направлении.

Одновременно с поиском путей решения этого вопроса необходим метод объективной оценки качества сополимера, позволяющий в достаточной мере предсказать качество ионообменных смол по качеству исходного сополимера.

Как показала практика, соответствие свойств сополимера требованиям ТУ не дает гарантии высокого качества ионита.

С учетом сказанного трудно представить метод, который мог бы объективно ответить на интересующие вопросы, поэтому о свойствах сополимера и структуре полимерной матрицы можно судить только косвенно.

Исследования показали, что наиболее чувствительным к изменению внутренней структуры полимерной матрицы оказалось набухание в среде органического растворителя.

Нами разработан метод оценки структуры сополимера, в основу которого положены соображения о том, что кинетика его набухания в органических растворителях зависит от характера распределения попарных сшивок в матрице. Чем равномернее сшивка, тем доступнее матрица и, следователь-

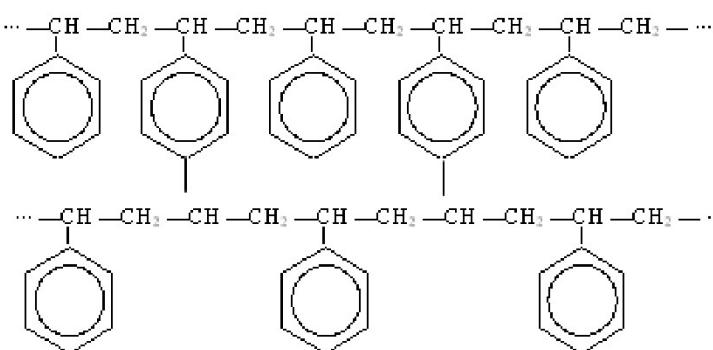


Рис. 1. Фрагмент структуры стиролдивинилбензольной матрицы

но, тем меньшие энергетические затраты требуются для набухания. Количественной оценкой структуры предложено считать энергию активации процесса набухания (E), как параметра, характеризующего состояние внутренней энергии.

Для вычисления E необходимо провести исследования кинетики набухания образца сополимера при двух температурах (например, при 293 К и 303 К) по описанной ранее методике [1] и построить кинетические кривые (рис.2.).

Расчет величины E проводили с использованием уравнения, выведенного на основе

что более регулярная (равномерно сшитая) матрица более проницаема для растворителей и, следовательно, будет характеризироваться меньшей величиной энергии активации процесса набухания.

По различной рецептуре и по выбранному температурно-временному режиму были синтезированы образцы сополимера. Образцы исследо-

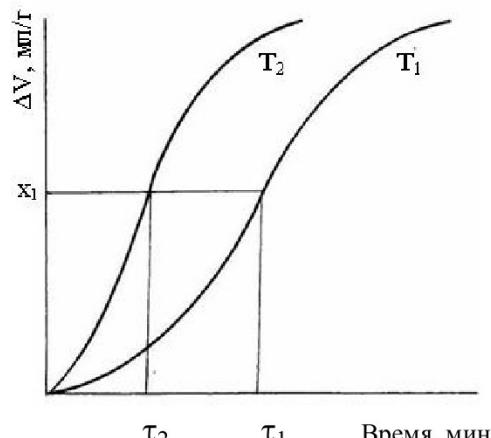


Рис.2. К расчету энергии активации процесса набухания: x_1 – степень превращения 0,4 – 0,6.

Наименование показателя	Требования ГОСТ		# образцов				
	Первый сорт	Высший сорт	1	2	3	4	5
1. Энергия активации процесса набухания, кДж/кмоль	-	-	75589	72464	69978	67810	43223
2. Содержание хлора в хлорметилированном сополимере, %	15-17	15-17	14,7	15,08	15,15	15,41	15,9
3. Механическая прочность целых гранул хмс, %	-	-	99,3	99,6	100	100	100
4. Статическая обменная емкость, мг·экв/см ³	не менее 1,15	не менее 1,0	1,15	1,15	1,18	1,21	1,275
5. Динамическая обменная емкость, моль/м ³ не менее	не менее 700	не менее 690	690	690	720	735	740
6. Осмотическая стабильность, %	не менее 98	не менее 96	97,2	97,8	98,5	99,6	99,97

уравнения Аррениуса [2, 3]:

$$E = \frac{2,3R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \cdot \lg \frac{\tau_1}{\tau_2},$$

где R – газовая постоянная, кДж/кмоль·К; T_1 , T_2 – температура, при которых исследовалась кинетика набухания, К; τ_1 , τ_2 – время достижения определенной степени набухания соответственно при температурах T_1 и T_2 .

Исходили из соображения,

вали на соответствие требованиям ТУ и на величину энергии активации процесса набухания.

Для подтверждения соображений о взаимосвязи величины энергии активации процесса набухания сополимера и эксплуатационных характеристик ионитов выборочно на основе некоторых образцов в условиях центральной лаборатории ОАО „Азот“ синтезированы образцы анионитов АВ-17.

Анализ анионита проводили по стандартным методикам в

соответствии с требованиями ТУ. Результаты представлены в таблице.

Анализ приведенных результатов показывает, что предложенный метод оценки структуры полимерной матрицы вполне объективен. По величине энергии активации процесса набухания сополимера возможно предсказать основные эксплуатационные характеристики ионитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Журавлев В. А. Прибор и методика для изучения процессов взаимодействия твердых частиц с жидкостями и газами. // Вестн. КузГТУ, 2003. – № 1. С.78, 79.
- Левеништиль О. Инженерное оформление химических процессов / Под ред. М. Г. Слинько. – М.: Химия, 1969. – 621 с.

□Автор статьи:

Журавлев

Владимир Александрович
- канд. техн. наук, доц. каф. технологии
основного органического синтеза