

Влияние введения модификаторов в стирол-дивинилбензольную матрицу на характеристики кационита.

Чаусов Д.А. группа ХОм-181, 2 курс.

Кузбасский государственный технический университет

имени Т.Ф. Горбачева

г. Кемерово

Модифицирующие добавки. Определение. Для чего нужны

В настоящее время, из-за расширения применения ионитов в промышленности требования к его качеству и свойствам растут. Для этого проводились эксперименты с концентрацией ДВБ и стирола при получении матрицы ионитов. Результатом данных исследований стало определение взаимосвязи концентрации сшивающего агента с характеристиками ионита полученного на данной матрице: чем больше в молекуле сшивающего агента, тем хуже будет набухать в растворителе матрица, что, в свою очередь, усложнит проникновение сульфогрупп в нее. Из-за этого необходимо будет ужесточать условия сульфирования, так как недосульфирированный кационит менее прочен из-за присутствия в нем внутренних напряжений. В свою очередь матрица с повышенной сшивкой является более механически прочной, но осмотическая стабильность падает.

Следующим шагом в исследованиях стало введение в матрицу мономеров других веществ (модифицирующих добавок) для изменения ее свойств.

Модифицирующая добавка – вещество, введенное на стадии полимеризации в смесь мономеров для изменения свойств получаемой матрицы сополимера. Изначально, их использовали для улучшения механической стабильности и увеличения срока хранения ионитов. Одной из первых добавок, примененной в промышленности является акрилонитрил. При его введении удалось повысить осмотическую и механическую стабильность кационитов, но, в свою очередь, введение в матрицу нитрильных групп в матрицу при сульфировании будет давать амидные функциональные группы, что будет снижать обменную емкость кационита. Так же существует ряд вопросов в плане экологичности и токсикологической опасности данных кационитов.

В настоящее время модифицирующие добавки составляют широкий круг веществ, которые в разной степени влияют на свойства ионита. Механизм действия их различен и действуют на матрицу сополимера они по-разному: одни мономеры, встраиваясь в мономерную цепочку делают ее более упругой, вторые на стадии полимеризации не дают цепи разрастись слишком сильно, третьи находясь в смеси мономеров, равномерно распределяются и занимают определенный объем в каплях (в зависимости от изначальной концентрации в смеси мономеров) и, не полимеризуясь со стиролом, выпариваются из уже

схватившейся, но не готовой гранулы, образуя в структуре матрицы поры, благодаря которым сильно увеличивается площадь контакта будущего ионита с растворителем.

Обычно, вещества, являющиеся родственными по структуре (гомологи, изомеры) оказывают подобное влияние, так как имеют схожую структуру и свойства. Но, к примеру, при использовании только определенных изомеров можно добиваться различных качеств получаемого продукта.

Выбор модифицирующих добавок, которые будут описаны ниже, связан с тем, что на данный момент некоторые из них уже используются в промышленности или являются перспективными для их исследования.

Добавки на основе акриловой и метакриловой кислоты

При использовании катионита важнейшими характеристиками являются механическая и осмотическая стабильность, которые напрямую влияют на срок службы.

Механическая прочность – это устойчивость к истиранию и дроблению гранул катионита. Напрямую на эту характеристику влияет сшивка матрицы, из которой был произведен катионит. Чем выше сшивка, тем больше механическая прочность гранул.

Осмотическая стабильность – способность матрицы катионита сопротивляться циклам сжатия и растяжения гранул катионита. Это происходит при ионном обмене, проходящем в гранулах. Чем большая величина иона, находящегося в ионите, тем сильнее происходит сжатие гранулы, связано это с тем, что при попадании крупного иона внутрь матрицы, он занимает место двух или трех меньших ионов, а суммарный объем этих ионов, находящихся в грануле больше, чем объем крупного иона.

Из-за того, что нельзя сильно завышать сшивку катионита, так как это негативно влияет на осмотическую стабильность и обменную емкость катионита. В следствии этого появилась необходимость исследования модифицирующих добавок в смесь мономеров, которые будут положительно влиять на данные свойства продукта. Одной из таких добавок является акрилонитрил, который при добавлении в малых дозах делает матрицу более упругой без потери прочности. В настоящее время проводятся исследования с различными добавками, на основе акриловой и метакриловой кислоты.

Например, в патенте George L. Dimotsis и др, Bayer AG., 2004-06-15 описывается поэтапный процесс изготовления катионита. Мономерную смесь, содержащую стирол, 8,5% ДВБ (55%), 3% метилакрилата полимеризовали при 69°C 9 часов после продувки азотом в присутствии 0,3% перекиси бензоила 0,3% трет-бутилбензоата. Затем температуру повысили до 94°C и выдержали 2 часа. После охлаждения до комнатной температуры выдержка в автоклаве при 130°C в течение 3 часов.

Полученный сополимер сульфировали без набухающего агента: в 78% H₂SO₄ при 80°C загрузили высушенный сополимер (массовое соотношение 2:1). Затем добавили 100% H₂SO₄ до 92% концентрации и нагрели за 1 час до

110 °C, после 2 часовой выдержки смесь нагрели до 150 °C и перемешивали еще 4 часа. После охлаждения до комнатной температуры в течение 2 часов – периодическая гидратация 78%, 70%, 55%, 30% кислотой с выдержкой в каждом растворе кислоты по 15 минут. В трех разных опытах конечная температура составила 150 °C, 155 °C, 160 °C.

Процент целых гранул для Na-формы составил 99,98,97% соответственно, после осмотического шока в 50% NaOH процент целых гранул составил 99%, 98%, 96%. Обменная емкость -1,95; 2,02; 1,99 моль/л.

Из вышеперечисленного можно сделать вывод, что при введении метилакрилата катионит неплохо сопротивляется осмотическому шоку и имеет нормальную обменную емкость.[1]

Так же, при введении акрилонитрила в матрицу повышается качество десорбированной воды, пропущенной через колонку с ионитом. Так, в патенте Claudia Schmid и др. DE, Lewerkusen 2002-12-26, описывается процесс получения, результаты и сравнение испытаний данного образца и образца без введения модификатора. При изготовлении сополимера используется технология «зародыш-питание», сшивка 3,5-7%, акрилонитрил – 2-14%. Результаты:

Полученный образец: удельная электропроводность – 0,092-0,54 мкСм/см, молярная масса сульфостирольных фрагментов в воде – >2000 у.е.

Исходный образец: удельная электропроводность – 3,296 мкСм/см, молярная масса сульфостирольных фрагментов в воде – >2300 у.е.[2]

Из этого следует, что акрилонитрил сильно повышает качество ионита и его стойкости к окислению и вымыванию стирольных групп из гранул.

Замедляющие скорость полимеризации

Влиять на строение матрицы можно не только с помощью введения модификаторов, но и скоростью реакции полимеризации. Для этого вводят в смесь мономеров такие вещества, как фенилацетилен, терпинолен, димер метилцикlopентадиен и другие. Благодаря тому, что процесс идет медленнее, цепи мономеров становятся длиннее. В патенте Howell Thomas J. и др., Rohm and Haas, 1981.01.20 предлагают вышеперечисленные добавки для замедления скорости полимеризации. Добавка составила от 0,01 до 10 ммолей на моль мономеров. Температура в начальной стадии 55-60 °C с использованием низкотемпературного инициатора (азобisisобутиронитрил или другие), окончание сополимеризации при 75-97 °C с инициатором т-бутил пероктоат или перекись бензоила. Есть пример с добавлением в мономерную смесь 1,5% метилакрилата, но он не заявлен в формуле на изобретение. Сульфирование проводится с набуханием. В приведенных примерах заявлено повышение механической и осмотической стабильности.[2]

Исходя из вышеперечисленного, можно сделать вывод, что скорость полимеризации так же влияет на матрицу сополимера, а следовательно, и на характеристики ионита.

На основе паразамещенных мономеров стирола

Катиониты подвержены не только механическому истиранию и осмотическому воздействию, но также подвержен термоокислительной деструкции. С течением времени стирол начинает медленно окисляться и потом, при использовании в процессе фильтрации катионита начинает вымываться из гранул. При повышении сшивки процесс замедляется, но не останавливается. В патенте US5302623(A) описывается технология, модифицирующие добавки и результаты сравнения. Для повышения стойкости катионита к термоокислительной деструкции вместо стирола предлагается использовать пара-замещенные стирольные мономеры (п-метилстирол, бромстирол). Технология – «зародыш-питание». Сульфирование – с набуханием. В примерах приведены данные по стойкости к окислению: если «зародыш» получен из п-метилстирола или бромстирола, то стойкость к окислению выше, чем в случаях использования стирола. Наименьшая стойкость при использовании стирола и в «зародыше» и в «питании». Самая высокая стойкость – при использовании п-метилстирола и в «зародыше» и в «питании». Стойкость к окислению оценивается по увеличению влагосодержания катионита в Са-форме после испытания его при температуре 80 °С с пропусканием воды, перемешиванием и при одновременной продувке кислородом в течение 1-20 дней. [3]

Исходя из вышеперечисленного можно заметить, что при использовании п-метилстирола вместо обычного стирола повышается термоокислительная стойкость, но цена чистого п-метилстирола выше, что делает нерентабельным его использование в промышленности

Порообразователи

В некоторых областях промышленности, где катионит используется как катализатор, необходимо сильно увеличенная площадь активной поверхности катионита. Для этого было придумано использовать компоненты, которые могут растворяться в смеси мономеров, но не вступают в полимеризацию. Такие компоненты называются порообразователи, так как при выпаривании они образуют в структуре матрицы поры. В зависимости от используемого порообразователя поры делятся на три вида: микропоры (< 200нм), мезопоры (200-500нм) и макропоры (> 500нм).

В основном величина пор зависит от размера самой молекулы порообразователя, но также сильно может влиять наличие бензольного кольца, заместителей или функциональных групп. К примеру, порообразователями являются толуол, изооктан, изобутанол, нефрас.

Благодаря тому, что у порообразователей разная температура кипения, необходимо тщательно подбирать условия полимеризации, так как если пропустить момент кипения порообразователя произойдет выброс сополимера из объема. Также нужно тщательно подбирать его количество, потому что если

будет мало модифицирующего агента, то в матрице будет недостаточно пор. Но если порообразователя будет слишком много, то матрица станет хрупкой.

Исходя из вышеперечисленного необходимо отметить, что для получения определенного результата необходимо тщательно подбирать не только вид порообразователя, но и условия процесса и концентрацию его в растворе мономеров.

Заключение

Области применения ионообменных смол в настоящее время достаточно быстро развивается. Требования к характеристикам и качеству ионообменных смол растет, что вынуждает производителей вести исследования в данной области и улучшать технологию производства. В настоящее время модифицирующие добавки являются перспективным направлением в данной области и активно исследуется их влияние на конечные свойства ионитов.

Список литературы

1. Патент US6750259B2 – 2004-06-15/process for preparing gel-type cation exchangers. / Geordge L/ Dimotsis и др./ Bayer AG. Cl – C08F 8/34. Приор. 2002-07-08. Способ получения катионита гелевого типа.
2. Патент US4246386(A) 1981-01-20. Ion exchange resins /Howell Thomas J. и др. / Rohm and Haas Cl – C08F2/16. Приор. 1978-05-08, ионообменные смолы.
3. Патент US5302623(A) – 1994-04-12. Method of stabilizing cation-exchange resins against oxidative degradation. / Yog R. Dhingra и др./The Dow Chemical Co., Cl – C08F12/00/ Приор. 1993-03-02, Способ стабилизации катионитов против термоокислительной деструкции.