



УДК 541.64:547. 821.3

Синтез и сорбционные свойства сверхсшитых анионообменных полимеров на основе 4-винилпиридина

Павлова Л.А., Даванков В.А.

Учреждение российской академии наук институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Толмачева А.С.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 20.01.2010 г.

Аннотация

N-Алкилированием 4-винилпиридина *n*-ксилилендихлоридом с последующей спонтанной ионной полимеризацией винильных групп в присутствии порогенов различной природы получены гидрофильные высокоосновные сверхсшитые анионообменники.

Показано влияние качества растворителя на пористую структуру полученных сорбентов сравнением кинетических параметров сорбции малых и средних молекул на примере фенола и цефалоспорина С.

Ключевые слова: 4-винилпиридин; N-алкилирование, ионная полимеризация, сорбция, десорбция, фенол, цефалоспорин С.

Hydrophilic hypercrosslinked strong base ion-exchangers have been obtained by N-alkylation with *p*-xylylene dichloride of 4-vinylpyridine followed by a spontaneous ionic polymerization of vinyl groups. Porogens differing in their nature were employed.

The porous structure of sorbents depends on the porogen thermodynamic quality, which is shown by comparing their sorption kinetic parameters with respect to small and medium size molecules (phenol and cephalosporin C, respectively).

Key words: 4-vinylpyridine, N-alkylation, ionic polymerization, sorption, desorption, phenol, cephalosporin C

Введение

Сверхсшитые гидрофобные материалы на основе полистирола давно известны на мировом рынке сорбентов и находят широкое применение в промышленных сорбционных технологиях и в хроматографии. Их преимущество заключается в исключительно высокой сорбционной активности и способности набухать в любых жидких и газообразных средах независимо от их термодинамического сродства к полимеру. Эти свойства обусловлены жесткой

ажурной структурой сверхсшитых сеток, низкой степенью упаковки полимерных цепей и их напряженностью в сухом состоянии [1, 2].

Сравнительно недавно были получены гидрофильные сверхсшитые полимеры путем N-алкилирования 4-винилпиридина (4-ВП) бифункциональными галоидалкилами, которые являются сшивающими агентами и одновременно инициаторами спонтанной ионной полимеризации винильных групп четвертичного пиридиниевого мономера [3]. Эти высокоосновные сетчатые полимеры обладают теми же характерными особенностями, что и их нейтральные гидрофобные аналоги полистирольного типа, а именно, набухают в полярных и неполярных средах и имеют высокоразвитую пористость.

Способ синтеза прост, позволяет достаточно легко регулировать пористую структуру, и особенно удобен для получения монолитных стационарных фаз, благодаря чему уже нашел применение в капиллярной электрохроматографии для анализа смесей нейтральных и заряженных компонентов [4, 5].

Теоретическая часть

Целью настоящей работы является синтез и изучение сорбционных свойств сверхсшитых высокоосновных сорбентов на основе 4-ВП, обладающих различной пористой структурой.

Главные достоинства функционализированных полимерных сорбционных материалов – их высокая обменная емкость и доступность активных центров (или проницаемость полимерных сеток) - определяются наличием двух видов пор - мелких, ответственных за удерживание анализируемого вещества, и крупных (транспортных). Создание бимодальной пористости монолитной матрицы осуществляется в процессе синтеза использованием определенной комбинации разбавителей различной природы.

Исследованию факторов, влияющих на параметры пористой структуры полимерных сетчатых материалов, посвящено большое количество публикаций, в том числе несколько обзоров [6, 7].

Микропоры сорбента характерны для гелевой фазы полимера. Макропоры образуются в результате фазового расслоения системы в процессе полимеризации, но механизмы распада различны в зависимости от качества растворителя. Общий объем пор зависит от степени разбавления реагентов порогенами [4].

Традиционные методы оценки пористой структуры полимеров, такие как электронная микроскопия, ртутная порозиметрия, анализ изотерм адсорбции азота и т.п. помимо того, что имеют свои ограничения и недостатки [8], характеризуют только сухие образцы и не дают объективной информации о структуре набухших сеток, с которыми мы имеем дело в реальных сорбционных процессах. Поэтому для оценки пористости набухших полимерных сеток рационально использовать метод эксклюзионной хроматографии или сорбцию модельных молекул.

В данной работе исследовались сорбционные свойства синтезированных в разных условиях анионообменников на примере сорбции модельных соединений из ряда слабокислых малых и средних молекул - фенола (М.М. 94,1) и цефалоспорина С (Сс С) (М.М. 415). Фенол является одним из наиболее распространенных загрязнителей в сточных водах промышленных предприятий. Поэтому поиск эффективных сорбентов для извлечения фенола из водных и водно-органических сред остается актуальным. Большие масштабы производства антибиотиков группы

Се С стимулируют создание отечественных сорбентов для выделения и очистки Се С и его аналогов.

Экспериментальная часть

Реагенты и используемые материалы. Реагенты – 4-ВП (95%, Aldrich), *n*-ксилилендихлорид (КДХ, 96 %, Merck), гуммиарабик (Merck), глюкоза (Acros organics), $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, фенол (Acros organics), Се С (Sigma). Растворители – диметилсульфоксид (ДМСО), толуол, нитробензол – коммерческие без дополнительной очистки.

Приборы. Спектрофотометр SPECORD M-40.

Синтезы. Общая методика синтеза блочных полимеров:

Навеска *n*-ксилилендихлорида растворялась в определенном объеме выбранного растворителя, затем добавлялось расчетное количество 4-ВП соответствующей степени очистки (см. таблицу 1). Реакционная смесь выдерживалась при заданной температуре указанное время. Конкретные условия синтеза сведены в таблицу 1.

Обработка ВПКДХ-15, 16: Полученный полимер был раздроблен и экстрагирован 3 раза ацетоном при 40°C, затем промыт небольшим количеством спирта и высушен при 50°C.

Обработка ВПКДХ-200, 214: После синтеза полимер дробился и просеивался через сита струей воды (мокрое просеивание). Затем в колонках промывался спиртом, 0,3 М HCl и дистиллированной водой до нейтральной реакции. Сорбент не высушивался.

ВПКДХ-213. Сорбент получен суспензионной полимеризацией диспергированием в водной среде реакционной смеси. Состав водной фазы: 30 г глюкозы, 3.9г гуммиарабика, 3.2г Na_3PO_4 в 75 мл воды. Состав реакционной смеси: раствор 3.7г 4-ВП+ 2.8г КДХ в 16 мл нитробензола. Промывался аналогично образцам ВПКДХ-200, 214. Полимер не просеивался и не высушивался.

Таблица 1. Условия синтеза сополимеров 4-ВП и КДХ (ВПКДХ): растворители, степень разбавления реакционной смеси, соотношение реагентов, температурный режим, качество 4-ВП

№ образца ВПКДХ	Растворители	Фактор разбавления*	Число молей 4-ВП на 1 моль КДХ	Температура/ время, °С/час	4-ВП
15	ДМСО	5	2.0	20/19 + 50/7	Свежеперегнан
16	ДМСО	7.5	2.0	20/19 + 50/7	Свежеперегнан
200	ДМСО	5.2	3.0	65-70/8.5	Очищен на Al_2O_3
213	Нитробензол/ водная фаза	2.7	2.26	65/7.5	Технический
214	ДМСО:толуол 10:3 (об/об)	4.6	2.48	60/10	Очищен на Al_2O_3

*Объем растворителей, приходящийся на одну весовую часть полимера, мл/г

Общая методика сорбции в статических условиях.

В колбу загружалась навеска набухшего в воде сорбента, которая заливалась определенным объемом раствора известной концентрации анализируемого вещества. (Содержание сухого сорбента определялось весовым методом после высушивания отобранной пробы набухшего образца.) Колба помещалась в термостатируемый шейкер на время, необходимое для достижения равновесия в системе, после чего отбиралась проба и определялась концентрация раствора. Для исследования кинетики сорбции отбор проб проводился через определенные интервалы времени.

Анализ растворов проводился спектрофотометрически в кварцевой кювете после соответствующего разбавления пробы бидистиллированной водой. Анализ фенола - при длине волны 269.8 нм, анализ Се С – при 259 нм.

Таблица 2. Условия сорбции фенола и Се С

	Концентрация исходного р-ра, мг/мл	Объем раствора/ масса сухого сорбента, мл/г	Время, ч	Температура, °С
Сорбция фенола в зависимости от рН среды	10	100:1	3	22
Кинетика сорбции фенола	10	100:1	3-4	20
Кинетика сорбции Се С	2,5	70:1	3,5	30

Методика десорбции фенола в статических условиях.

По окончании сорбции фенола равновесный раствор удалялся на фильтре в вакууме водоструйного насоса, полимер делился на три равные части. К каждой части полимера добавлялось соответственно 50 мл 0,3 М НСl, 50 мл С₂Н₅ОН и 50 мл смеси 0,3 М НСl и С₂Н₅ОН (1:1). Колбы помещались в термостатируемый шейкер на 3 часа при температуре 20°С, после чего отбиралась проба раствора и в ней определялось содержание фенола.

Методика десорбции фенола в динамических условиях.

Полимер после сорбции помещался в колонку, на водоструйном насосе удалялся маточный раствор. Десорбция проводилась тремя способами:

1 способ. Через полимер в колонке пропущен 1 колоночный объём (BV) дистиллированной воды, а затем 20 BV смеси 20 % С₂Н₅ОН в 0,3 М НСl (1:4).

2 способ. Полимер в колонке промывался 5 BV 1 М НСl, затем 1 BV С₂Н₅ОН, а затем 4 BV Н₂О.

3 способ. Полимер сначала промывался 2 BV дистиллированной воды, а затем 6 BV смеси С₂Н₅ОН и 0,3 М НСl (1:1).

Обсуждение результатов

В ряду исследуемых полимеров три образца (ВПКДХ-15, 16 и 200) получены в идентичных условиях в среде ДМСО - хорошего растворителя, сольватирующего растущие цепи полимера. Разбавление исходных реагентов изменялось в сравнительно узких пределах - от 5.0 до 7.5, в одном случае (ВПКДХ-200) использован полуторакратный избыток 4-ВП, что способствует более полной конверсии алкилирующего агента (КДХ). Полимер ВПКДХ-213 получен методом

суспензионной полимеризации диспергированием в водной среде реакционного раствора в нитробензоле. Это – полярный растворитель, но по качеству уступает ДМСО. И, наконец, полимер ВПКДХ-214 синтезирован в смеси хорошего и плохого растворителей. Доля плохого растворителя - толуола составила всего 23 объемных процента. Увеличение доли плохого растворителя влечет за собой резкое возрастание хрупкости конечного материала из-за большего количества крупных пор. Это создает неудобства при исследовании сорбционных свойств дробленого образца. Поэтому в данной работе не исследовались полимеры, полученные с использованием композиций с повышенным количеством плохого растворителя. Однако такие материалы представляют интерес в качестве монолитов колоночного типа и, особенно, в капиллярных колонках, требующих повышенной проницаемости и работающих в принципиально других условиях (отсюда иные требования к механическим свойствам полимера). Монолиты с общим объемом пор 80-90% от объема монолита для капиллярной электрохроматографии получены в присутствии 50% плохого растворителя [4, 5].

В ряду синтезированных сеток отличия пористой структуры удалось выявить, сопоставляя сорбционные свойства полимеров по отношению к выбранным молекулярным моделям - молекулам малого размера (фенолу - диаметр 0.8 нм) и - средней величины (Се С).

На примере фенола можно оценить вклад электростатических взаимодействий по сравнению с гидрофобными. Для этого на образце ВПКДХ-15 в статических условиях была измерена сорбция фенола из 1% водного раствора в зависимости от pH среды. Полимер ВПКДХ-15 был взят на сорбцию в сухом виде в хлоридной форме.

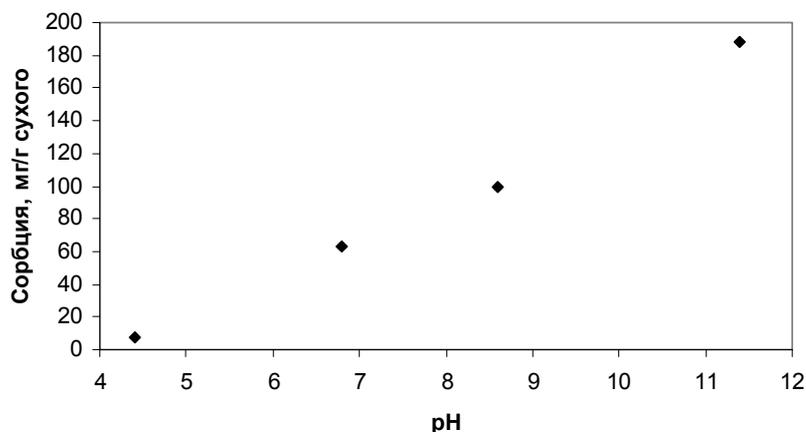


Рис. 1. Сорбция из 1 % раствора фенола на сорбенте ВПКДХ-15 в зависимости от pH среды: pH 4.4 - 0,1 М NaH_2PO_4 ; pH 6.8 - H_2O ; pH 8.6 - 0,1 М Na_2HPO_4 ; pH 11.4 - 0,1 М Na_2CO_3

Сорбция фенола резко возрастает с ростом pH раствора (рис.1). В кислой среде, где диссоциация фенола полностью подавлена, сорбция за счет дисперсионных взаимодействий ничтожна. Сорбция фенолят аниона путем ионного обмена, т.е. за счет электростатических взаимодействий между сорбентом и данным сорбатом намного более продуктивна. Таким образом, сорбцию фенола на исследуемых полимерах рационально проводить из основных сред. Однако, как показала практика, в средах с высокими значениями pH (11.4) пиридиниевые сетки не устойчивы. Они стабильны в кислых средах, даже таких агрессивных, как 4-5н HCl и HNO_3 .

Для сравнения кинетики сорбции на разных полимерах были выбраны условия, отвечающие максимальной сорбции фенола (рис. 2).

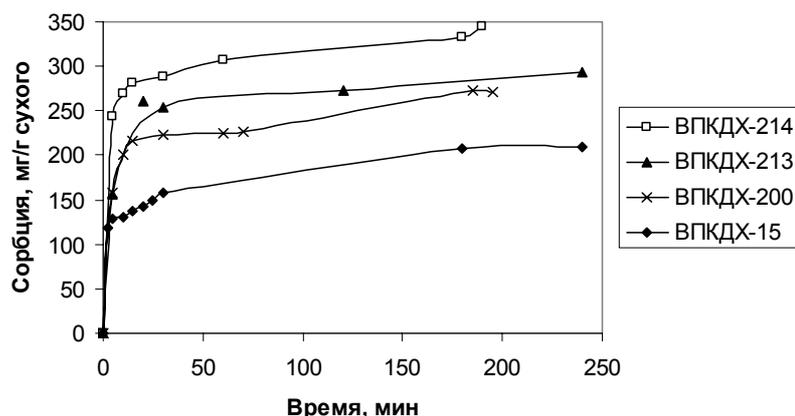


Рис. 2. Кинетика сорбции фенола из 1 % раствора в 0,1 М Na_2CO_3 (рН 11,4) на сорбентах ВПКДХ-15, 200, 213, 214. Размер частиц сорбентов ВПКДХ-200 – 500-730 мкм, ВПКДХ-214 – 630-800 мкм

На всех испытанных сорбентах равновесие практически достигается в течение часа. Как и следовало ожидать, с ухудшением качества растворителя, взятого для синтеза полимера, улучшается кинетика сорбции фенола благодаря увеличению доли транспортных пор в ионите. Кривые расположились в точном соответствии с термодинамическими свойствами порогенов: ДМСО, нитробензол, смесь ДМСО с толуолом. В этом ряду возрастает как скорость сорбции, так и емкость по фенолу, что свидетельствует о развитой пористости полученных сеток и наличии достаточного количества мелких пор во всех образцах. Хуже всего фенол сорбируется на полимере ВПКДХ-15, который является близким аналогом ВПКДХ-200. Однако последний, в отличие от ВПКДХ-15, не подвергался высушиванию. Следовательно, при сушке происходят необратимые изменения структуры сетки с образованием новых химических связей между полимерными цепями в отсутствие растворителя, причём контракция сетки влечет за собой потерю, в основном, мелких пор.

Таблица 3. Десорбция фенола с полимера ВПКДХ-214

Условия десорбции	Кол-во десорбированного фенола, мг	Десорбировано фенола, %
0,3 М HCl	63,6	48,9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	79,9	61,4
0,3 М $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	87,6	67,3

* Количество сорбированного на полимере фенола 130,1 мг.

** Объем растворителя равнялся 8 объемам полимера (8 BV).

Перспективными сорбентами являются только те, которые могут быть использованы многократно, а, значит, очень важным фактором является полнота их регенерации. Первичная оценка полноты десорбции фенола проводилась в статических условиях на сорбенте ВПКДХ-214 разбавленным раствором соляной кислоты, этиловым спиртом, а также смесью кислоты и спирта. По данным, приведенным в таблице 3, фенол лучше всего десорбируется смесью спирта и кислоты. В кислой среде подавляется диссоциация фенола, устраняются его

электростатические взаимодействия с сорбентом, а спирт нарушает гидрофобные взаимодействия. Тем не менее, статические условия не обеспечивают количественную десорбцию фенола.

В динамических условиях десорбция фенола исследовалась различными способами: с использованием смесей этилового спирта с соляной кислотой разного состава и последовательным элюированием минеральной кислотой, а затем спиртом (рис.3).

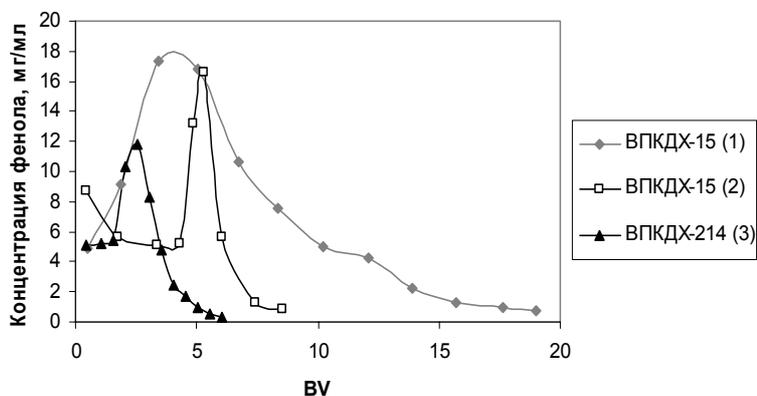


Рис. 3. Десорбция фенола с сорбентов ВПКДХ-15 и ВПКДХ-214. кривая 1 - смесь C_2H_5OH : 0,3 М HCl (1:4 об./об.), кривая 2 - последовательная промывка 1 М HCl, этиловым спиртом и водой, кривая 3 - смесь C_2H_5OH : 0,3 М HCl (1:1 об./об.)

При последовательной промывке сорбента кислотой и спиртом, как видно из рис.3 (кривая 2), основное количество фенола десорбируется спиртом, что говорит о значительном вкладе гидрофобных взаимодействий в удерживании фенола сорбентом. Десорбция фенола смесью с низким содержанием спирта (кривая 1) оказалась малоэффективной. Смесь кислоты с 50% этанола оказалась самой эффективной и позволила полностью регенерировать сорбент 5 BV (кривая 3). Важно отметить, что во всех случаях в динамических условиях достигается практически полная десорбция фенола.

Молекула Се С в несколько раз крупнее фенола, и потому было интересным сравнить доступность полимерной матрицы полученных сорбентов для таких сорбатов. Кинетика сорбции Се С исследовалась на сорбентах ВПКДХ-16, 200, 214 в условиях диссоциации двух карбоксильных групп молекулы Се С (рН 8.6) (рис. 4).

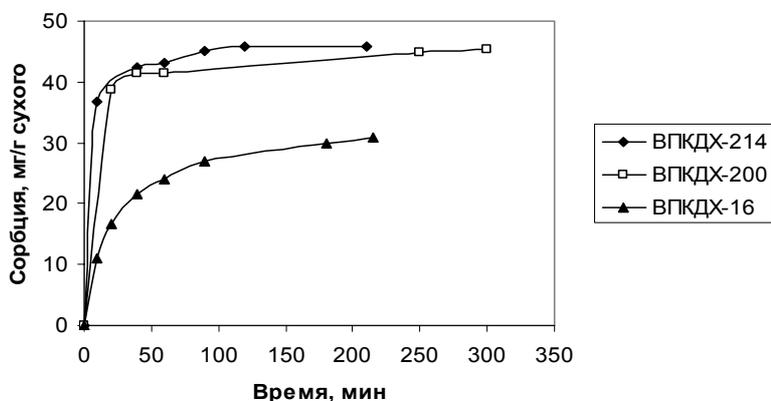


Рис. 4. Кинетика сорбции Се С из 0,1 М раствора Na_2HPO_4 (рН 8.6) на сорбентах ВПКДХ-16, 200, 214. Размер частиц сорбентов ВПКДХ-200 и ВПКДХ-214 – 315-630 мкм.

Равновесие устанавливается медленнее, чем в случае фенола. По кинетике сорбции Се С сорбенты ВПКДХ-200 и ВПКДХ-214 практически неразличимы. Можно говорить лишь о тенденции улучшения проницаемости для средних молекул сетки, формируемой в среде, содержащей плохой растворитель наряду с хорошим (ВПКДХ-214). Емкость по Се С достаточно высока. Она достигает 45 мг/г и сопоставима с таковой для некоторых промышленных сорбентов, применяющихся в настоящее время для выделения и очистки Се С, а именно: ХАД-1600 (63.3 мг/г), ХАД-1180 (40.1 мг/г). В то же время предельная ёмкость сорбентов по крупным ионам Се С раз в 5-6 уступает сорбции фенола, что говорит о малом размере большинства пор изучаемого материала.

Значительное ухудшение сорбции Се С на полимере ВПКДХ-16 по сравнению с другими образцами объясняется тем, что сорбция была проведена на образце, подвергнутом сушке. Картина та же, что и в случае сорбции фенола на полимере ВПКДХ-15, что подтверждает вывод о необратимых изменениях структуры в процессе сушки данных полимеров, и о необходимости хранения этих анионообменников в набухшем состоянии.

Заключение

Как видно из проведенных исследований, структура полимерной матрицы конечного продукта может достаточно тонко регулироваться изменением состава смеси порогенов в процессе синтеза полимера. При относительно небольших добавках термодинамически плохого растворителя (в пределах 20-30%) различия в пористой структуре видны при сорбции малых молекул, таких как фенол, и совсем неощутимы на моделях средней величины (Се С). Сорбция фенола резко возрастает в основных средах пропорционально степени диссоциации. Наиболее эффективна регенерация сорбента разбавленными растворами кислот с высоким содержанием спирта.

Сверхсшитые полимеры на основе N-алкилированного 4-ВП стабильны в кислых и неустойчивы в щелочных средах.

При высушивании полученных сорбентов происходят необратимые изменения структуры сетки, что ведет к потере сорбционной емкости.

Список литературы

1.Цюрупа М. П., Лалаев В. В., Даванков В. А. О причинах, обуславливающих необычные свойства сверхсшитых полимеров стирола// ДАН. 1984. Т. 279. № 1. С. 156-159.

2.Tsuyrupa M.P., Davankov V.A. Basic principle of preparing a new class of polymeric materials// React.Funct.Polym. 2002. V.53. P.193-203.

3.Павлова Л. А., Павлов М. В., Даванков В. А. Первые представители сверхсшитых гидрофильных сеток: алкилирование и полимеризация 4-винилпиридина в ионной жидкости// ДАН. 2006. Т. 406. № 2. С. 200-202.

4.Павлова Л. А., Маерле К. В., Ильин М. М., Даванков В. А. Новый тип сорбционной монолитной фазы на основе N-алкилированного 4-винилпиридина для капиллярной электрохроматографии// Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 5. С. 707-716.

5. Маерле К.В., Павлова Л.А., Даванков В.А. Изучение свойств монолитных колонок на основе 4-винилпиридина и 1,4-бис-(бромметил)-бензола в условиях капиллярной электрохроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т.9. Вып. 4. С. 469-476.

6. Okay O. Macroporous copolymer networks // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. P. 711-779.

7. Guyot A., Bartholin M. Design and properties of polymers as materials for fine chemistry // Prog. Polym. Sci. 1982. V. 8. P. 277-331.

8. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review // Reactive & Functional Polymers. 2006. V.66. P. 768-779.

Павлова Людмила Александровна, к.х.н.,
ст.н.с. ИНЭОС РАН, Москва, тел. 8 (499) 135-
79-25

Даванков Вадим Александрович – д.х.н.,
зав. лабораторией ИНЭОС РАН, Москва

Толмачева Анна Сергеевна – студентка
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

Pavlova Luydmila A. – Ph.D, senior scientific
fellow Nesmeyanov-Institute of Organo-Element
Compounds Russian Academy of Sciences, e-mail:
pavlova@ineos.ac.ru

Davankov Vadim A. – Dr. Sci., professor, head
of the laboratory Nesmeyanov-Institute of Organo-
Element Compounds Russian Academy of
Sciences, e-mail: davank@ineos.ac.ru

Tolmacheva Anna S. – 5th year student of
Mendeleev Russian University of Chemical
Technology