

Polystyrol을 기반으로 한 특수 이온교환 수지의 제조

한국과학기술연구소 합성수지연구실

김 은 영

(1969. 10. 7 접수)

요 약

벤조일 아세톤 혹은 8-Hydroxy-chinolin 그룹을 갖는 이온교환수지를 p-리튬스타를을 함유한 공중합체로부터 합성하였으나 실제로 사용하기는 너무나 적은 이온교환 능력을 갖고 있다. 한편 Tetraphenyl-aroniumchlorid 그룹을 갖고 있는 교환수지를 삼기 공중합체와 Triphenylarsinoxid 와 반응시켜 얻었으며 이 수지는 1,3 mval/g 의 교환 능력을 갖고 있다. 이중 60% 정도가 HgCl₂ 용액으로부터 수은 이온을 받아 들인다.

Synthese von selektiv wirksamen Ionenaustauscher auf Polystyrol-Basis

von

Uu Young Kim

aus Lab. of Plastics

Korea Institute of Science & Technology

(Eingegangen am 7. Oktober 1969)

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung an vernetzten p-lithiumstyrolhaltigen Copolymeren ist es nicht möglich, Austauschharze mit Benzoylacetone- oder 8-Hydroxy-chinolin-Gruppen mit praktisch brauchbarer Kapazität herzustellen. Tetraphenylaroniumchlorid-Gruppierungen enthaltende Austauscher mit einem Gehalt von etwa 1,3 mval/g an funktionellen Gruppen lassen sich aus vernetzten p-lithiumstyrolhaltigen Copolymeren und Triphenylarsinoxid herstellen. Aus einer Quecksilber(II)-chlorid-Lösung nehmen in wässrigem Dioxan etwa 60% der im Harz befindlichen funktionellen Gruppen Quecksilberionen auf.

1. EINLEITUNG

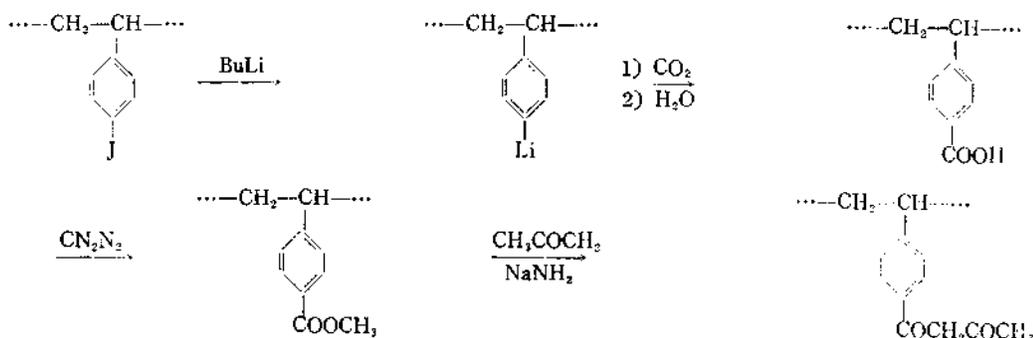
Die meisten Ionenaustauscher zeigen eine gewisse, aber nicht besonders stark ausgeprägte Selektivität für bestimmte Gegenionensorten. Um die Selektivität von Austauscherharzen zu steigern, wurde in zahlreichen Arbeiten versucht, funktionelle Gruppen in Polymer-

gerüste einzubauen, die eine oder wenige Gegenionensorten besonders stark bevorzugen, d.h. die für diese Kationen "selektiv" sind.

Der Grundgedanke bei der Herstellung solcher Austauscher war, daß eine hohe Selektivität für eine bestimmte Gegenionensorte von einer besonders großen Wechselwirkung zwischen diesen Gegenionen und den Festionen verursacht wird.

Die bisher bekannten Austauscher weisen daher eine niedermolekularen Komplexbildnern oder Fällungsreaktionen ähnliche Struktur auf; z. B. ist ein Polystyrolharz mit einer dem Dipicrylamin ähnlichen Gruppe¹⁾ für Kaliumionen spezifisch. Ein anderes Beispiel ist ein Polystyrolharz mit einer Iminodiessigsäure-Gruppe¹⁾, die mit Metallionen einen stabilen Chelatkomplex bildet. Jedoch besitzen derartige Austauscher wegen der meist sehr langsamen Austauschgeschwindigkeit im Vergleich mit üblichen Harzen meist in der Praxis nur ein beschränktes Interesse. Daher bietet die Synthese von stark selektiven Austauscherharzen noch eine Reihe von ungelösten Problemen.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, neue funktionelle Gruppen über p-Lithiumstyrolgrundbausteine als Zwischenstufe in Polystyrolgerüste einzubauen. Das hierfür verwendete Ausgangsprodukt war ein mit 2 Mol-% DVE vernetztes, toluolmodifiziertes Copolymeres aus Styrol und p-Jodstyrol, da dieses Polymere sich durch eine besonders hohe Reaktivität, z. B. bei der Carboxylierung, auszeichnet²⁾.



In dieser Arbeit wurde ein Austauscherharz mit Benzoylacetone-Gruppen aus vernetzten toluolmodifizierten Styrol-p-Jodstyrol-Copolymeren nach folgendem Schema hergestellt:

Da die Veresterung der Carboxylgruppen des Polymeren mit Diazomethan fast quantitativ verläuft, hängt der Gehalt des Polymeren an Methyl estergruppen von der Carboxylierungsreaktion ab, die mit ca. 70% igem Umsatz verläuft.

Die Verwendung von Natriumamid bei der Claisen-kondensation wurde zuerst von Claisen³⁾ und später von Adams und Hauser⁴⁾ untersucht. Das Natriumamid

2. DARSTELLUNG

2.1 Austauscherharz mit Benzoylacetone-Gruppen

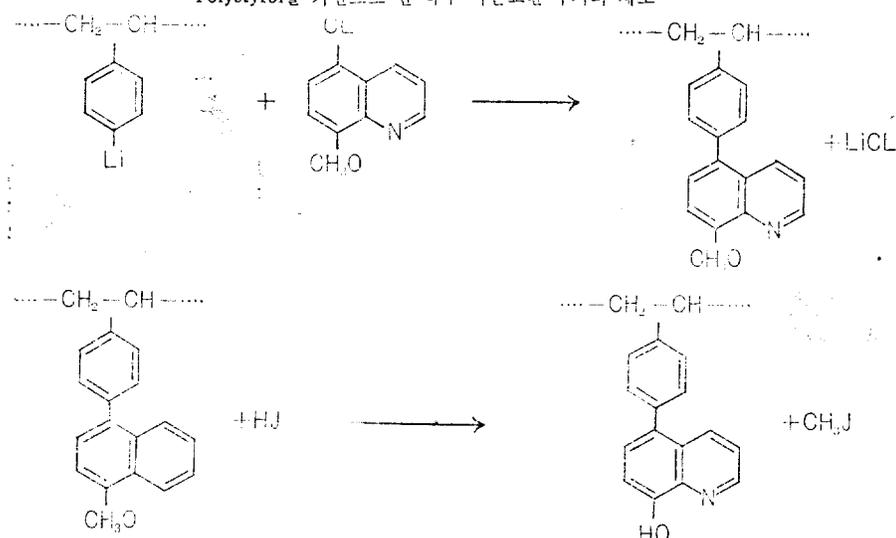
Chelatbildende Polymere auf Basis von Polyvinylacetylaceton wurden schon auf verschiedene Weise hergestellt^{3),4),5)}. Sie gleichen in vielen Eigenschaften dem niedermolekularen Acetylaceton^{4),5)}, insbesondere bilden sie mit Metallionen stabile Chelatkomplexe, was man für die Herstellung von selektiv wirkenden Ionenaustauschern ausnutzen kann. In allen bisher erschienenen Arbeiten wurden jedoch nur unvernetzte Polymere untersucht.

Ein lineares Chelatharz mit Benzoylacetone-Gruppen wurde zuerst von Bergman und Blum⁶⁾ durch Polymerisation von p-Vinylbenzoylacetone hergestellt; das Polymere besitzt jedoch keine Chelatbildungsvermögen mit Metallionen, obwohl das Monomere Chelatkomplexe bilden kann.

wirkt bei der Kondensation rascher und glatter als Natrium bzw. Natriumäthylat. Claisen erzielte beispielsweise einen 63% igen Umsatz bei der Kondensation von Benzoesäuremethylester und Aceton; daher ist bei der Herstellung des Austauscherharzes mit Benzoylacetone-Gruppen höchstens mit einem Gesamtumsatz von etwa 45 Mol-% zu rechnen.

2.2 Austauscherharz mit 8-Hydroxy-chinolin-Gruppen

Ein 8-hydroxy-chinolinbaltiges Harz wurde zuerst von Parrish¹⁰⁾ durch Kupplung mit diazotiertem Poly-



p-aminostyrol hergestellt und auf seine chelatisierenden Eigenschaften untersucht. Eine Umsetzung von monohalogeniertem 8-Hydroxy-chinolin mit p-lithiumstyrolhaltigen Copolymeren zu dem gewünschten Kupplungsprodukt (siehe Reaktionsschema) ist nur dann zu erwarten, wenn man vor der Umsetzung den Wasserstoff der Hydroxylgruppe maskiert.

Zur Darstellung von Austauscherharzen mit 8-Hydroxy-chinolin-Gruppen wurden die Perlpolymerisate aus p-lithiumstyrolhaltigen Copolymeren daher mit 5-Chlor-8-methoxy-chinolin in Gegenwart von Tetrahydrofuran umgesetzt. Die Perlen wurden dann mit einer genügenden Menge von 57% iger Jodwasserstoffsäure bei 140°C gekocht; die vom Polymeren aufgenommene Jodwasserstoffsäure wurde mit kochendem THF aus den Perlen extrahiert. Die Reaktion verläuft

TAB. 1. Stickstoffgehalt von Austauscherharzen mit 8-Hydroxy-chinolin-Gruppen, die durch Umsetzung von vernetzten p-lithiumstyrolhaltigen Copolymeren mit 5-Chlor-8-methoxy-chinolin und anschließende Ätherspaltung mit Jodwasserstoffsäure erhalten wurden.

Versuch Nr.	Lösungsmittel	Stickstoffgehalt		Umsatz (Gew.-%)
		gefunden (%)	berechnet a)	
H-1	Dioxan	1.88	3.57	52.6
H-2	THF	2.03	3.57	56.9
H-3	THF	2.19	3.57	61.3

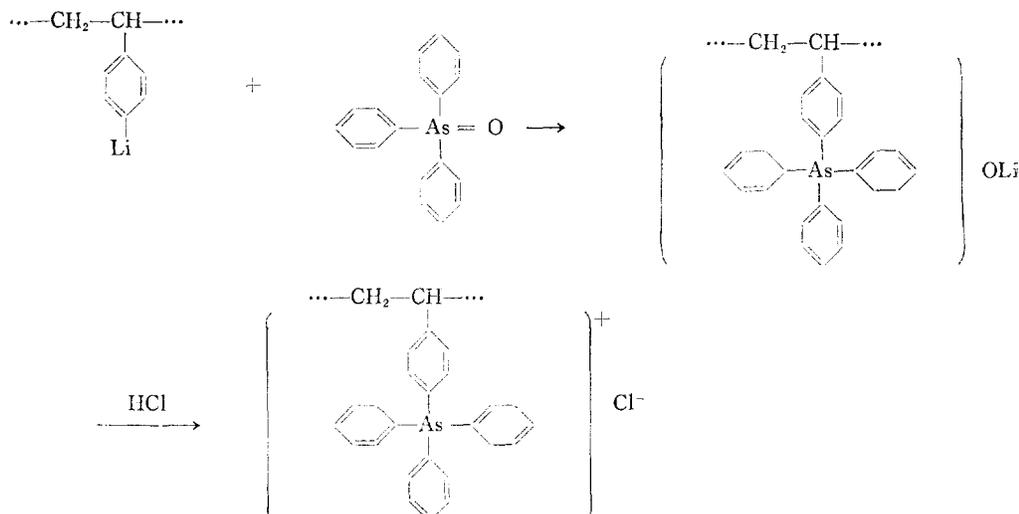
a) berechnet unter der Annahme, dass das gesamte Jod in Polymeren durch Chinolingruppen ersetzt ist.

nach folgendem Schema:

In Tab. 1 sind die ermittelten Stickstoffgehalte der Copolymeren den theoretisch errechneten gegenübergestellt. Daraus ist zu entnehmen, daß die Reaktion mit etwa 60% igem Umsatz verläuft. Als mögliche Nebenreaktion kommt die Lithium-Halogen-Austauschreaktion in Frage, die von Gilman und Soddy^{13,12)} bei der Umsetzung von monohalogen-substituiertem Chinolin mit Phenyllithium und anschließende Carboxylierung durch Nachweis von Chinolincarbonsäure beobachtet wurde.

2.3 Austauscherharz mit Tetraphenylarsoniumchlorid-Gruppen

Es ist seit langem bekannt, daß das Triphenylarsinoxid mit aromatischen Grignardreagenzien reagiert^{13,14)}. Auf diese Weise stellt man z. B. mit Phenylmagnesiumbromid Tetraphenylarsoniumchlorid her, das eine wichtige Rolle in der analytischen Chemie spielt¹⁵⁾. Da Phenyllithium und vernetztes Poly-p-lithiumstyrol ähnlich wie Grignardreagenzien an die Doppelbindung der As=O-Gruppe addiert werden können, wurden Austauscherharze mit Tetraphenylarsoniumchlorid-Gruppen aus Triphenylarsinoxid und p-lithiumstyrolhaltigen Copolymeren hergestellt. Dazu wurden vernetzte p-lithiumstyrolhaltige Perlpolymerisate mit in Benzol gelöstem Triphenylarsinoxid nach Blicke und Monroe¹⁴⁾ umgesetzt. Die Perlen wurden dann mit konzentrierter Salzsäure behandelt und



mehrmals mit Wasser und THF gewaschen:

Die Arsengehalte der erhaltenen Perlpolymersisate wurden nach dem Aufschluß mit 30% iger Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure jodmetrisch bestimmt¹⁶⁾ und in Tab. 2 zusammengestellt. Daraus ersieht man, daß die Reaktion in Gegenwart von THF mit besserer Ausbeute verläuft als in Benzol.

TAB. 2. Arsengehalte von Austauscherharzen mit Tetraphenylarsoniumchlorid-Gruppen, die durch Umsetzung von p-lithiumstyrolhaltigen Copolymeren mit Triphenylarsinoxid und anschließende Behandlung mit Salzsäure erhalten wurden.

Versuch Nr.	Lösungsmittel	Arsengehalt gefunden (%)	berechnet a) (%)	Umsatz (Gew-%)
T-1	Benzol	1,79	13,44	13,30
T-2	THF	9,36	13,44	69,60
T-3	THF	9,93	13,44	73,80
T-4	THF	7,93	13,44	59,20

a) berechnet unter der Annahme, daß alle Jodatome durch Triphenylarsoniumchloridgruppen ersetzt wurden.

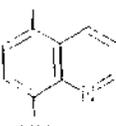
3. KATIONENAUFNAHME DER HERGESTELLTEN AUSTAUSCHERHARZE

Die Aufnahme von Metallionen durch die chelatbildenden Austauscher, die in dieser Arbeit hergestellt wurde, wurde durch Behandlung mit einer 0,01 molarer Kupfer(II)-chloridlösung untersucht.

Bei den Versuchen mit wässriger Kupfer(II)-chlorid-

lösung wurde jedoch keine Aufnahme von Kupferionen durch die untersuchten Austauscher festgestellt. Wahrscheinlich hängt dies damit zusammen, dass die Harze in der wässrigen Lösung kaum quellbar sind, wodurch kein Austausch stattfinden kann. Daher wurde Wasser-Dioxan(1:4 Vol.-Teile) als Lösungsmittel für die Cu^{2+} -Ionen verwendet.

TABLE 3. Aufnahme von Kupferionen durch mit 2 Mol-% DVB vernetzte, toluolmodifizierte Austauscherharze aus 0,01 molarer Kupfer(II)-chloridlösung (in Dioxan/Wasser 4:1) Harz-Einwaage: 0,5 g; pH der Lösung: 3,9; Volumen der zugesetzten Kupfer-Lösung: 75ml

wirksame Gruppen (R)	Cu^{2+} -Ionen Aufnahme (mval/g)	theoretisch ^{b)} berechnete Kap. (mval/g)	Aufnahme (%)
$\text{---COCH}_2\text{COCH}_3$	0,42	3,21	13,08
 a)	0,06	2,80	2,20

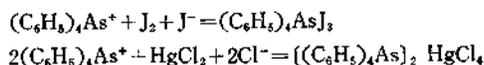
a) aus Versuch Nr. H-3(siehe Tab. 1)

b) berechnet unter der Annahme, daß das Jod im eingesetzten Polymeren vollständig durch R ersetzt wurde.

Wie Tab. 3 zeigt, nimmt das durch Claisen-Kondensation erhaltene Astauscherharz mit Benzoylacetongruppen eine beachtliche Menge von Kupferionen auf. Dagegen nimmt das Harz mit 8-Hydroxy-chinolin-

Gruppen kaum Kupferionen auf, obwohl der Gehalt an funktionellen Gruppen nach der Bestimmung des Stickstoffgehalts ca. 1,7 mval/g beträgt. Wahrscheinlich ist die Chelatbildung an vernetzten Polymeren vielfach behindert, da nur wenige funktionelle Gruppen im Harz vorhanden sind und daher auch aus sterischen Gründen nur selten eine Komplexbildung eintritt.

Tetraphenylarsoniumchlorid bildet u. a. Komplexe mit Halogenen und Metallhalogeniden. Nach Willard und Smith⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ entsteht z. B. mit Jod und Jodid einen Tetraphenylarsoniumtrijodid-Komplex und mit Quecksilber(II)-chlorid in Gegenwart von überschüssigen Chloridionen einen Quecksilber-komplex:



Die gebildeten Komplexe sind im Wasser leicht löslich, fallen aber in konzentrierter Natriumchloridlösung aus. Daher sind sie zur gravimetrischen Bestimmung wenig geeignet. Zur quantitativen Analyse von Quecksilberionen wird gewöhnlich die Probelösung mit einer Tetraphenylarsoniumchloridlösung versetzt und dessen Überschuss mit Jodlösung potentiometrisch ermittelt. Verwendet man zur Bindung von Quecksilber ein Austauschharz mit Tetraphenylarsoniumchlorid-Gruppierungen, so sollten die Quecksilberionen in der Harz-Phase fixiert werden. Die Aufnahme von Jod und Kaliumjodid sowie von Quecksilber(II)-chlorid durch Austauschharze mit Tetraphenylarsoniumchlorid-Gruppen wurde zunächst in Gegenwart von überschüssigem Natriumchlorid ähnlich wie bei der Kapazitätsmessung der p-carboxystyrolhaltigen Copolymeren untersucht. Die Versuche mit Jod und Kaliumjodid ergaben jedoch, daß das Jod sehr stark am Polystyrolgerüst adsorbiert wird. Dies läßt eine Bestimmung des durch Komplexbildung aufgenommenen Jods nicht zu, weshalb immer zu hohe Jodwerte gemessen wurden.

Die Aufnahme von Quecksilberionen wurde in ähnlicher Weise mit 0.01 molarer Quecksilber(II)-chloridlösung in Gegenwart vom Natriumchlorid(0.04Mol) bestimmt. In Tab. 4 sind die Ergebnisse für die Aufnahme der Quecksilberionen durch das untersuchte Harz zusammengestellt. Daraus ist zu entnehmen, daß die nutzbare Kapazität des Harzes beachtlich ist, aber

deutlich unter der zu erwartenden liegt; vermutlich kann aus sterischen Gründen nur ein Teil der im Harz befindlichen funktionellen Gruppen mit Quecksilberionen Komplexe bilden.

TAB. 4. Aufnahme von Quecksilberionen durch Austauschharze mit Tetraphenylarsoniumchlorid-Gruppen aus 0,01m HgCl₂-0.04m NaCl-Lösung (in Dioxan-Wasser 3:1) nach 3-tägigem Schütteln. Harz-Einwaage: 0.5g, Lösungsvolumen:75ml.

Versuch Nr.	Hg ²⁺ -Ionen-Aufnahme (mval/g)	Kapazität ^{a)} (mval/g)	Aufnahme (%)
T-2	0,72	1,26	57,1
T-3	0,76	1,33	57,1

a) berechnet aus den Arsengehalten der Harze(s. Tab. 2)

4. BESCHREIBUNG DER VERSUCHEN

4.1 Austauscherharz mit Benzoylaceton-Gruppen

3 g des vernetzten p-carboxystyrolhaltigen Percolpolymeren wurden in Methanol vorgequollen und mit einem Überschuss an ätherischer Diazometlanlösung in einem Eisbad unter schwachem Rühren verestert. Die Perlen wurden dann mit Methanol und Wasser gründlich gewaschen und bei 50° C im Vakuum getrocknet(Umsatz: fast quantitativ).

In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Gasein- und Gasausleitungsröhren wurden 1,2 g des veresterten Copolymeren vorgelegt; nach vollständigem Quellen der Perlen in etwa 70 ml Tetrahydrofuran wurden 0.38 ml Aceton und 1,1 ml in Benzol suspendiertes Natriumamid unter Stickstoff zugegeben; nachdem etwa einen Tag lang bei der Raumtemperatur schwach gerührt worden war, wurden die Perlen mit Methanol und Wasser mehrmals gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet.

4.2 Darstellung von 5-Chlor-8-methoxy-chinolin¹⁹⁾

Zu 10g 5-Chlor-8-hydroxy-chinolin in 33.8 ml 2 n Natronlauge wurde im Abstand von etwa 5 Minuten unter kräftigem Schütteln jeweils etwa ein Drittel von insgesamt 8.78g Dimethylsulfat zugefügt. Danach

wurde der Inhalt des Kolbens etwa drei Stunden lang am Rückfluß gekocht; nach dem Erkalten wurde das Rohprodukt mehrmals mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde das Produkt in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht.

Nach Zusatz von Wasser zu der filtrierten Lösung fielen feine nadelförmige Kristalle aus, die aus Petroläther umkristallisiert wurden.

Schmp.: 55-57°C, Ausbeute: etwa 5g 48% der Theorie.

$C_{10}H_8ClNO$ (193.6)

ber. C 62.00%; H 4.13%; N 7.23%

gef. C 61.28%; H 4.06%; N 7.15%

4.3 Austauscherharz mit 8-Hydroxy-chinolin-Gruppen

In der üblichen Weise wurden 1.5g des p-jodstyrolhaltigen Copolymeren mit benzolischer Butyllithiumlösung umgesetzt und nach dem Waschen mit 40ml gereinigtem THF versetzt. Dann wurden unter Stickstoff 1.25g 5-Chlor-8-methoxy-chinolin in 20 ml THF unter schwachem Rühren bei Raumtemperatur zugeben; nach etwa einem Tag wurden die Perlen mehrmals mit THF gewaschen, bei 50°C im Vakuum getrocknet und dann drei Stunden lang mit 1,2 ml 57% iger Jodwasserstoffsäure unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Waschen mit Wasser und THF wurde die anhaftende Jodwasserstoffsäure im Soxhlet mit THF extrahiert.

4.4 Austauscherharz mit Tetraphenylarsoniumchlorid-Gruppen

In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Rührer und Gasein- und Gasausleitungsrohren wurde das lithiumhaltige Copolymere aus 1.4 g vernetzten p-jodstyrolhaltigen Copolymeren hergestellt. Nach dem Ersetzen des Benzols durch gereinigtes THF wurden 1,33 g in warmem Benzol gelöstes Triphenylarsinoxid unter Stickstoff zugesetzt. Nach einem Tag wurden die Perlen mehrmals mit THF und Wasser gewaschen und mit konzentrierter Salzsäure etwa eine Stunde lang gerührt. Schließlich wurden die Perlen mit THF und Wasser solange gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr sauer reagiert. Die Perlen wurden dann

bei 50°C im Vakuum getrocknet.

4.5 Bestimmung der Kationenaufnahme durch die hergestellten Austauscher

Ähnlich wie bei den Kapazitätsmessungen wurde die Aufnahme von Kupferionen durch die hergestellten Austauscher aus einer 0.01 molaren Kupfer(II)-chlorid-Lösung ermittelt. Als Lösungsmittel wurde Dioxan und Wasser im Volumenverhältnis 4:1 verwendet. Die Kupferionen wurden mit einer 0.01 molaren "Titriplex III"-Lösung komplexometrisch bestimmt²⁴⁾.

Bei den Austauschern mit Tetraphenylarsoniumchlorid-Gruppen wurde die Aufnahme von Quecksilberionen aus einer 0.01 molaren Quecksilber(II)-chlorid-Lösung, die 0.04 Mol Natriumchlorid enthält, ermittelt. Als Lösungsmittel wurde Dioxan und Wasser im Volumenverhältnis 3:1 verwendet. Die Quecksilberlösung wurde mit einer genügenden Menge an 0.1 molarer "Titriplex III"-Lösung versetzt; der Überschuß an "Titriplex III"-Lösung wurde mit einer 0.1 molaren Zinksulfatlösung in Gegenwart von "Indikator-Puffertabletten" bis zum Farbumschlag nach rosarot zurücktitriert²⁵⁾.

LITERATUR

- 1) F. Helfferich
"Ionenaustauscher" Band I, Verlag Chemie, Weinheim, 1959, S. 38
- 2) U. Y. Kim
Dissertation, T. H. Darmstadt, 1966
- 3) H. Staudinger und M. Häberle
Makromolekulare Chem. **9**, 52 (1952)
- 4) G. K. Hoeschele, J. E. Andelman und H. P. Gregor
J. physic. Chem. **62**, 1239 (1958)
- 5) P. Teyssie und G. Smets
Makromolekulare Chem. **26**, 245 (1958)
- 6) M. T. Teyssie und P. Teyssie
J. Polymer Sci. **50**, 253 (1961)
- 7) E. D. Bergmann und J. Blum
J. org. Chem. **24**, 549 (1959)
- 8) L. Claisen
Ber. dtsh. Chem. Ges. **38**, 695 (1905)
- 9) J. T. Adams und C. R. Hauser
J. Amer. chem. Soc. **66**, 1220 (1944)

- 10) J. R. Parrish
Chem. and Ind. (London) 1956, 137
- 11) H. Gilman und T. S. Soddy
J. org. Chem. 22, 565 (1957)
- 12) H. Gilman und T. S. Soddy
J. org. Chem. 23, 1584 (1958)
- 13) F. F. Blicke und C. Marzano
J. Amer. chem. Soc. 55, 3056 (1933)
- 14) F. F. Blicke und E. Monroe
J. Amer. chem. Soc. 57, 720 (1935)
- 15) F. J. Welcher
"Standard Methods of Chemical Analysis", Vol.
II A, D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton,
1963, S. 130
- 16) H. Roth
"Pregel-Roth Quantitative organische Mikroana-
lyse" Springer-Verlag, Wien, 1958, S. 178
- 17) H. H. Willard und G. M. Smith
Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 11, 186(1939)
- 18) H. H. Willard und G. M. Smith
Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 11, 269(1939)
- 19) L. Gattermann
"Die Praxis des organischen Chemikers", Walter
de Gruyter & Co., Berlin, 1956, S. 212
- 20) E. Merck AG, Darmstadt
"Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit
Titriplex"