

INSTITUTUL POLITEHNIC „TRAIAN VUIA”
TIMISOARA

Studii privind obținerea
anioniților slab bazici macro-
poroși pe bază de copolimeri
stiren-divinilbenzen

(Teză de doctorat)

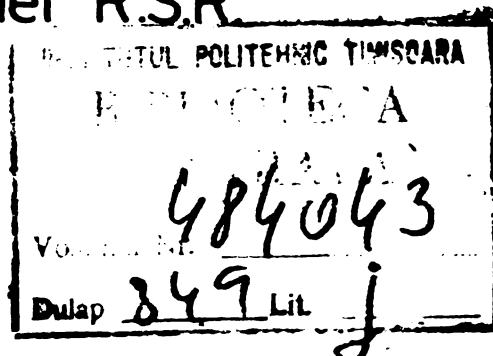
Autor: Ing. DORIN VIRGIL PASCU

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducător științific

Prof. em. Dr. doc. G. OSTROGOVICH

Membru coresp. al Academiei R.S.R.



1983

Cuprins

INTRODUCERE.....	ix
1. RASINI SCHIMBATOARE DE IONI. PREZENTARE GENERALA.....	1
1.1. Istoric al apariției și dezvoltării schimbătorilor de ioni...	1
1.2. Principalele domenii de utilizare a rășinilor schimbătoare de ioni.....	7
1.2.1. Tratarea apelor.....	7
1.2.2. Chimia alimentară.....	7
1.2.3. Medicină, farmacie și biochimie	7
1.2.4. Chimia analitică	7
1.2.5. Hidrometalurgie și galvanotehnică	8
1.2.6. Cataliză	8
1.3. Noțiuni generale asupra rășinilor schimbătoare de ioni	9
1.3.1. Definiții și noțiuni convenționale	9
1.3.2. Clasificarea rășinilor schimbătoare de ioni	12
1.3.3. Principalele proprietăți fizico-chimice și funcționale ale rășinilor schimbătoare de ioni	13
1.4. Metode de studiere a structurii ioniților și intermediarilor lor	15
1.4.1. Metode microscopice	15
1.4.1.1. Microscopia optică	15
1.4.1.2. Microscopia electronică	20
1.4.2. Metode spectrale	21
1.4.2.1. Spectrometria de absorbție în infra-roșu	21
1.4.2.2. Spectrometria de absorbție în infra-roșu apropiat	25
1.4.2.3. Spectrometria de absorbție în ultraviolet	25
1.4.2.4. Röntgenospectroscopia	26
1.4.2.5. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară	26
1.4.3. Metode termice	26
1.4.3.1. Analiza termică diferențială și termogravimetrică	27
1.4.3.2. Cromatografia de piroliză	29
1.4.4. Metode chimice	31
1.5. Privire sistematică asupra metodelor de sinteză a anioni- ților polistirenici	32
1.5.1. Copolimerizarea directă a unor monomeri conținând grupări aminice sau alte grupări reactive ce pot fi transformate în grupări aminice	32
1.5.2. Transformarea chimică a copolimerilor reticulați și stirenului	32

1.5.2.1. Rețele polistirenice adecvate obținerii anioniților prin transformări chimice.....	33
1.5.2.2. Nitrarea copolimerilor și reducerea copolimerilor nitrați.....	34
1.5.2.3. Clormetilarea copolimerilor și aminarea copolimerilor clormetilați.....	34
1.5.2.3.1. Asupra reacției de clormetilare a compușilor aromatici..	35
1.5.2.3.2. Particularitățile clormetilării (co)polimerilor stirenului.....	37
1.5.2.3.3. Variante de clormetilare a copolimerilor stiren-DVB....	40
1.5.2.3.4. Aminarea copolimerilor stiren-DVB clormetilați.....	41
1.5.2.4. Alte transformări chimice ale copolimerilor reticulați ai stirenului.....	42
1.6. Stabilitatea chimică și termică a anioniților polistirenici...	43
2. CONTRIBUTII ORIGINALE LA STUDIUL SINTEZEI ANIONITILOR SLAB BAZICI POLISTIRENICI.....	45
2.1. Noi observații asupra sintezei și caracterizării clordimetileterului.....	45
2.1.1. Stadiul actual al problemei.....	45
2.1.1.1. Metode de obținere cunoscute.....	45
2.1.1.2. Comportare chimică generală.....	48
2.1.1.3. Acțiuni fiziologică și utilizări principale.....	48
2.1.2. Incercări de îmbunătățire a obținerii clordimetileterului prin metoda Henry-Littersheid.....	49
2.1.3. Comportarea clordimetileterului față de acidul sulfuric concentrat.....	57
2.2. Contribuții la studierea reacției de clormetilare a copolimerilor stiren-DVB.....	63
2.2.1. Clormetilarea cu clordimetileter catalizată de acizi Lewis..	65
2.2.1.1. Stabilirea condițiilor optime de reacție.....	66
2.2.1.1.1. Efectul naturii și cantității catalizatorului.....	66
2.2.1.1.2. Efectul temperaturii de reacție.....	73
2.2.1.1.3. Efectul duratei de reacție, al gradului de reticulare și al porozității copolimerilor.....	79
2.2.1.1.4. Efectul excesului de clordimetileter.....	84
2.2.1.1.5. Efectul prezenței apei.....	85
2.2.1.2. Incercări de valorificare a soluțiilor reziduale de la clormetilarea copolimerilor stiren-DVB.....	88
2.2.2. Clormetilarea cu clordimetileter catalizată de H_2SO_4	94
2.2.3. Clormetilarea copolimerilor stiren-DVB fără utilizarea directă a clordimetileterului.....	105

2.2.3.1.Clormetilarea cu metanol,formaldehydă și acid clorsulfonic..	106
2.2.3.1.1.Stabilirea condițiilor optime de reacție.....	106
2.2.3.1.2.Asupra mecanismului de reacție al clormetilării copolime- rilor stiren-DVB cu metanol,formaldehydă și acid clor- sulfonic.....	114
2.2.3.1.3.Modelarea clormetilării copolimerilor stiren-DVE cu metanol,formaldehydă și acid clorsulfonic.....	117
A.Modelul de reacție continuă.....	120
B.Modelul cu miez nereacționat.....	126
2.2.3.2.Clormetilarea cu clorură de acetyl și metilal.....	135
2.2.4.Asupra reticulărilor suplimentare ale rețelelor polistirenice în timpul reacției de clormetilare.....	138
2.2.5.Influența clormetilării și a condițiilor ei de desfășurare asupra porozității copolimerului supus reacției.....	143
2.2.6.Studiul copolimerilor stiren-DVE clormetilați prin spectroscopie de vibrație- rotație.....	145
2.2.7.Studiul copolimerilor stiren-DVB clormetilați prin analiză termogravimetrică și analiză termică diferențială.....	155
2.3.Obținerea anioniților polistirenici slab bazici prin modificarea chimică a copolimerilor stiren-DVB clormetilați.....	157
2.3.1.Aminarea copolimerilor stiren-DVE clormetilați.....	157
2.3.1.1.Aminarea cu etilendiamină.....	159
2.3.1.2.Aminarea cu dimetilamină.....	166
2.3.2.Reacția copolimerilor stiren-DVB clormetilați cu alcoxizii unor aminoalcooli.....	176
3.PARTEA EXPERIMENTALA.....	181
3.1.Materii prime,auxiliare și solvenți.....	181
3.2.Sinteze și transformări chimice.....	182
3.3.Metode de analiză și caracterizare.....	190
4.CONCLUZII.....	192
5.ANEXA (principalele firme producătoare de rășini schimbătoare de ioni și denumirile comerciale ale produselor lor).....	200
6.BIBLIOGRAFIA.....	201

Introducere

Avînd în vedere utilizările multiple și în continuă extindere pe care le au schimbătorii de ioni pe plan mondial, cît și interesul crescînd manifestat în ultimii ani în țara noastră pentru fabricarea și utilizarea acestor produse, s-a impus ca o necesitate firească efectuarea unor cercetări proprii în vederea elaborării unor tehnologii viabile, corespunzătoare pentru producerea industrială a unor rășini schimbătoare de ioni de un înalt nivel calitativ, în condiții de eficiență economică avansată.

Cu toate că literatura de specialitate, inclusiv cea de brevete, oferă un bogat material documentar în domeniul sintezei schimbătorilor de ioni, datele existente sînt cu totul insuficiente pentru a permite punerea la punct a unor procedee de fabricare corespunzătoare din punct de vedere economic, al calității produselor și al protecției mediului și personalului muncitor, cele cîteva firme mari producătoare de schimbători de ioni avînd tot interesul pentru păstrarea monopolului acestei fabricații.

Multitudinea de factori ce intervin în procesele de fabricație conferă acestora o complexitate deosebită, amplificată printre altele și de caracteristicile fizico-chimice și funcționale variate impuse produselor, astfel încît obținerea unor rășini schimbătoare de ioni corespunzătoare este rezultatul unui șir întreg de compromisuri între diferiți factori cu efect deseori contradictoriu.

Din punct de vedere fundamental, în sinteza rășinilor schimbătoare de ioni este implicată foarte puțină chimie organică nouă. De fapt chimia organică utilizată în acest domeniu constă în aplicarea pe poli-meri a unor reacții organice în sine cunoscute. Această stare de fapt nu trebuie interpretată în sensul că obținerea rășinilor schimbătoare de ioni este o problemă simplă. "Cerințele cu totul particulare ce se im-

pun schimbătorilor de ioni moderni, precum și lipsa unor teorii cantitative exacte, fac ca sinteza ionizilor să fie mai curînd o artă decît o știință"- afirmă Robert Kunin, unul dintre pionierii acestui domeniu pe plan mondial¹. Deși de la data acestei afirmații s-au făcut serioase progrese în acest domeniu, ea rămîne în continuare, cel puțin în parte, valabilă.

Prezenta teză de doctorat își propune elucidarea unor aspecte ale principalelor faze de sinteză a anioniților de tip polistirenici (obținerea clordimetileterului, clormetilarea copolimerilor stiren-divinilbenzen și aminarea copolimerilor clormetilați) în scopul perfecționării tehnologiilor de fabricație cunoscute la această dată. Pe lângă aceasta, avînd în vedere inexistența pînă în prezent a unor anioniți cu stabilitate termică superioară, comparabilă cu cea a cationiților², s-au căutat căi pentru obținerea unor anioniți polistirenici slab bazici cu o structură nouă, avînd stabilitate chimică și termică superioară față de produsele cunoscute, în vederea utilizării lor în scopuri speciale și în condiții de lucru deosebite, cum ar fi tratarea unor lichide la temperatură ridicată sau catalizarea unor reacții organice.

Lucrarea încearcă să imbine cercetarea aplicativă cu unele aspecte teoretice, avînd importanță practică imediată pentru fabricarea anioniților în țara noastră și constituie rezultatul unei activități de 7 ani în cercetare și 3 ani în producție în acest domeniu, candidatul fiind și (co)autorul unui număr de 20 brevete în domeniul fabricării și utilizării rășinilor schimbătoare de ioni³⁻²², unele din ele aplicate cu bune rezultate la scară industrială.

x

x x

Exprim profunda mea recunoștință și sincere mulțumiri conducătorului științific, prof. emerit dr. doc. George Ostrogovich, membru corespondent al Academiei R.S.R., pentru încurajarea și sprijinul acordat în ela-

borarea tezei, cît și pentru deplina libertate pe care am avut-o în privința structurării generale a lucrării.

De asemeni mulțumesc călduros conf.dr.ing.Radu Bacaloglu pentru sfaturile și îndrumările sale deosebit de competente, care mi-au fost de un real folos atît în efectuarea experimentărilor de laborator, cît și în redactarea finală a lucrării.

Aduc de asemeni mulțumiri colectivelor Laboratorului de Cercetare și Serviciului CTC din cadrul C.Ch.Victoria, precum și Laboratorului de Cercetare-CCMP "Solventul"-Timișoara pentru sprijinul acordat în efectuarea unor experimentări de laborator și a unor determinări fizico-chimice.

Exprim calde mulțumiri dr.Carol Csunderlik pentru sprijinul pe care mi l-a acordat prin efectuarea unor determinări RMP, cît și pentru încurajările și sfaturile pe care mi le-a dat ori de cîte ori s-a ivit ocazia.

Last but not least țin să exprim sincera mea recunoștință celui care mi-a călăuzit primii pași în domeniul atît de pasionant al sintezei schimbătorilor de ioni și sub a cărui conducere mi-am început activitatea profesională: dr.ing.Iosif Gross.

x

x x

1. RĂȘINI SCHIMBĂTOARE DE IONI

PREZENTARE GENERALĂ

1.1. Istoric al apariției și dezvoltării schimbătorilor de ioni.

Fenomenele de schimb ionic se întâlnesc în cele mai diferite domenii ale chimiei și biologiei, rășinile schimbătoare de ioni contribuind astăzi la buna desfășurare a numeroase procedee moderne, începând cu cele de tratare a apelor și încheind cu procese complexe din chimia analitică, medicină, biologie, prepararea combustibililor nucleari și altele.

Tratarea apelor cu adsorbanti solizi, cum ar fi nisipul, este probabil la fel de veche ca și civilizația însăși. Deja din antichitate sînt semnalate unele fenomene ce pot fi explicate astăzi pe baza schimbului ionic. Astfel Aristotel a recomandat filtrarea apelor impure, inclusiv a apei de mare, prin anumite soluri, în vederea îmbunătățirii caracteristicilor organoleptice, apelînd la capacitatea de schimb ionic a unor silicați naturali²³.

Unele "minuni" petrecute în antichitate sînt astăzi explicate pe baza cunoașterii fenomenelor de schimb ionic. Astfel Moise, la traversarea deșertului Marah, a preparat apă potabilă din apă impură trecînd-o peste materiale lemnoase. S-a sugerat că unii compuși de oxidare a celulozei au intrat într-o reacție de schimb ionic cu ionii prezenți în apă²⁴.

Sir Francis Bacon, în "Silva Silvarum" (sec. 17), descrie înserierea unor filtre echipate cu pămînt în scopul potabilizării apei, imaginîndu-și aparent operația de ionizării ei cu secole înainte ca aceasta să fie practic posibilă²⁴.

Proprietatea argilelor de a adsorbi anumiți componenți prezenți în lichide a fost studiată la începutul secolului 19 de către Sir Humphry Davy, Lambuschini, Huxtable și alții²⁵. Liebig²⁶ și Thompson²⁷ au constatat că argilele au calitatea de a adsorbi amoniacul.

Deși Fuchs, în 1833, a comunicat faptul că anumite argile eliberează sodiu și potasiu la tratarea cu var, recunoașterea fenomenului de schimb ionic este atribuită astăzi în general lui Thompson²⁷ și Way²⁵. Comunicările acestora au avut la bază observațiile lui Joseph Spence, farmacist din York, care la solicitarea lui Thompson a efectu-

at experiențe de spălare a unor probe de sol²⁸. Dorind să afle dacă amoniacul adsorbit de sol este spălat de apa de ploaie, el a constatat cu surprindere că solul reține amoniac, eliberând în schimb calciu. Sesizat de Thompson, Way, în calitatea sa de profesor de chimie la Colegiul Agricol Regal-Cirencester, Gloucestershire, a studiat fenomenul mai amănunțit. Preparând schimbători de ioni sintetici din săruri ale unor metale, prin precipitare cu silicat de sodiu, el a constatat că o bună capacitate de schimb posedă doar silicații dubli (alumino-silicații metalelor alcaline), în timp ce silicații simpli (ex. silicatul de calciu precipitat) nu au această calitate.

Intre anii 1850-1854 Way a comunicat rezultatele cercetărilor sale extensive asupra acestui fenomen în fața Societății Agricole Regale din Londra, trăgând următoarele concluzii de certă valoare^{25,29}:

- s-a verificat și confirmat schimbul ionilor de calciu și amoniu de către soluri, fenomen semnalat anterior de către Thompson
- schimbul ionilor în soluri implică cantități echivalente de ioni
- anumiți ioni sînt schimbați mai ușor decît alții (selectivitate), ionii dizlocuindu-se reciproc în ordinea: $\text{Na} < \text{K} < \text{Ca} < \text{Mg} < \text{NH}_4$.
- gradul de schimb ionic crește cu concentrația, atingînd o valoare de plafonare (prag)
- coeficientul de temperatură al vitezei de schimb ionic este mai mic decît cel al unei reacții chimice propriu-zise
- proprietatea de schimb ionic a solurilor se datorește prezenței aluminosilicaților
- schimbul ionic diferă de adsorbția fizică pură
- se pot sintetiza materiale schimbătoare de ioni din silicați solubili și alumină.

Lucrările lui Way reprezintă primul studiu sistematic al schimbului ionic, asupra înțelegerii acestui fenomen nemaiaducîndu-se contribuții însemnate timp de cîteva decenii.

Deși recunoașterea reacției de schimb ionic este atribuită lui Thompson și Way, interesant de notat este faptul că Graham, părintele chimiei coloidale, a observat și comunicat cu două decenii înainte proprietatea cărbunelui de a adsorbi argintul din azotatul său³⁰.

Lucrările lui Way au fost continuate mai tîrziu de Boedeker³¹, Frank³², Sestini³³ și Eichorn³⁴. În 1876 Lemberg^{35,36} a constatat că este posibilă transformarea leucitei ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$) în analcită ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) prin traterea mineralului cu o soluție de clorură de sodiu și că transformarea este reversibilă. Aceste rezultate reprezintă un punct crucial al cercetării în acest domeniu, ilustrînd clar echivalența și reversibilitatea procesului de schimb ionic.

Cu toate acestea de abia la începutul secolului 20 schimbul

ionic a fost aplicat la scară industrială pentru dedurizarea apei. Lucrările lui Gans³⁷⁻³⁹ sînt probabil primele care au sugerat utilizarea fenomenului în scopuri industriale, folosind aluminosilicați naturali și sintetici în scopul dedurizării apei și al tratării unor soluții de zahăr. Primii aluminosilicați sintetici utilizați la scară industrială au fost obținuți prin precipitare, din soluții ale unor săruri de aluminiu, cu ajutorul silicaturii de sodiu. La scurt timp după aceea Riedel A.G.-Berlin (mai târziu societatea Permutit) a trecut la obținerea lor prin topire (1906). Topindu-se împreună nisipul, feldspatul, caolina și soda s-a obținut un aluminosilicat sticlos, care s-a transformat într-un gel cu o bună capacitate de schimb cationic printr-o hidroliză parțială la temperatură ridicată.

Inceputul secolului 20 a inaugurat o avalanșă de contribuții asupra clarificării fenomenelor de schimb ionic în argile și alți silicați. Wiegner și elevii săi (Cernescu, Jenny, Müller, Pallman, Souviron)⁴⁰⁻⁴⁹, Ganssen⁵⁰, Rothmund și Kornfeld⁵¹, Gedroiz^{52,53}, Tendeloo⁵⁴, Matson și elevii săi⁵⁵⁻⁶⁰, Hissink⁶¹ și mulți alții au studiat extensiv chimia schimbului ionic.

Reprezentările asupra acestui fenomen au fost extinse prin constatarea că anumite minerale au calitatea de a schimba și anioni, aceasta fiind cercetată mai amănunțit de Gapon, Kelley și elevii lor⁶². Unele minerale cu caracter amfoter pot lega reversibil atât componente acide, cât și bazice. Pe baza studiilor lui Schwab⁶³⁻⁶⁵ argilele cationotrope și anionotrope au devenit azi materiale cu largă utilizare în cromatografie.

Continuarea cercetărilor de către Rüdorff⁶⁶, Engel⁶⁷ și alții a dus la perfecționarea aluminosilicaților obținuți prin precipitare, noile produse avînd capacitate de schimb, stabilitate chimică și cinetică de schimb ionic superioare celor obținute prin topire.

La înțelegerea fenomenelor de schimb ionic au contribuit în mare măsură lucrările lui Pauling^{68,69} și Bragg⁷⁰ asupra structurii cristaline a argilelor și micăi, precum și lucrările lui Hendriks⁷¹, Grim⁷², Gieseking⁷³, Hoffmann⁷⁴, Edelman⁷⁵, Marshall⁷⁶⁻⁸⁰, Favejee⁸¹, Alten⁸², Bacon⁸³ și alora asupra relației dintre schimbul ionic și structura cristalină.

Faptul că la schimbul ionic participă pe lîngă silicați și unii compuși organici prezenți în soluri a fost evidențiat deja de timpuriu⁸⁴⁻⁸⁶, dar introducerea în tehnică a schimbătorilor de ioni organici a necesitat un timp mai îndelungat. Cu toate că în 1901 Majert⁸⁷ și în 1902 Halse⁸⁸ au preparat diferite tipuri de cărbune activ prin tratarea unor materiale organice cu acid sulfuric și au recunoscut capacitatea lor de schimb ionic, la cea dată produsele nu și-au găsit

atenția cuvenită, iar recomandarea lui Morawe⁸⁹ de a se utiliza cărbunele brun lignitic la tratarea apelor a eșuat datorită stabilității sale reduse la alcalii.

Materiale cu stabilitate mai ridicată s-au obținut prin humificare artificială, lucrări în acest sens efectuându-se în special în Germania (societatea Permutit) și Olanda (societatea Activit)⁹⁰. Cărbunele se trata cu un acid mai mult sau mai puțin concentrat (H_2SO_4 , HSO_3Cl , H_3PO_4 , etc.), humificarea definitivându-se la cca. $160^\circ C$, în procese în general exoterme. În funcție de temperatura de lucru și de concentrația acidului, în cazul H_2SO_4 pe lângă oxidare are loc și o sulfonare, fapt care duce la creșterea capacității de schimb. Cationiții de acest tip au avantajul de a schimba și ioni de hidrogen⁹⁰.

Limitele schimbătorilor de ioni anorganici și ale cărbunilor sulfonați apărute în exploatare au stimulat cercetările în vederea descoperirii unor noi tipuri de ioniți cu caracteristici fizico-chimice și funcționale superioare, un puternic salt înainte efectuându-se o dată cu introducerea în tehnică a rășinilor sintetice cu proprietăți schimbătoare de ioni. Faptul că anumite rășini sintetice (ex. fenoplastele) au o bună capacitate adsorbantă la o suprafață suficient de mare a fost evidențiat deja de experiențele lui Winnig și Williams⁹¹, dar meritul de a fi observat că anumite rășini sintetice pot participa la diferite reacții de schimb ionic aparține cercetătorilor britanici Adams și Holmes. Cercetările lor⁹²⁻⁹⁴, comunicate în 1935, au avut ca obiect două grupe de rășini sintetice de policondensare:

- produse de condensare de tip fenolformaldehidic (cationiți)
- produse de condensare ale unor amine aromatice cu aldehide (anioniți).

Rășinilor din prima categorie li s-a mărit capacitatea prin sulfonare. Faptul că aceste rășini pot fi trecute cu ușurință în formele H^+ , respectiv OH^- , a permis pentru prima dată demineralizarea totală a apei prin schimb ionic.

Descoperirile cercetătorilor britanici amintiți au fost extinse și aplicate la scară industrială în cadrul IG-Farbenindustrie A.G. - Wolfen, unde în 1938 s-au produs primele rășini schimbătoare de ioni comerciale, de policondensare, sub marca Wofatit⁹⁰. Caracteristicile superioare ale acestor rășini au dus la aplicarea lor rapidă în tehnică.

Lucrările de pionierat ale lui Staudinger în domeniul polistirenului și "polistirenului insolubil" (reticulat)⁹⁵⁻⁹⁷ au creat condițiile necesare apariției rășinilor schimbătoare de ioni de polimerizare, cu structură polistirenică.

Meritul de a fi sesizat importanța deosebită a polistirenului reticulat cu divinilbenzen pentru domeniul sintezei rășinilor schimbătoare de ioni îi revine americanului D'Allelio^{98,99}. Prin sulfonarea

unui astfel de copolimer el a obținut primul cationit de polimerizare, iar prin nitrare și reducere - primul anionit cu structură polistirenică (1945). Cu perfecționările aduse de atunci, între care la loc de frunte se situează obținerea anioniților prin clormetilarea copolimerilor, urmată de aminare, propusă concomitent și independent de Mc Burney¹⁰⁰⁻¹⁰³, Pepper, Paisley și Young¹⁰⁴ și Baumann¹⁰⁴, aceste rășini reprezintă și azi grupa principală de ioniți produși în întreaga lume.

Dacă primele rășini de policondensare aveau forme neregulate, fiind obținute prin măcinarea și sortarea masei de reacție solidificate, tehnica copolimerizării în suspensie, aplicată pentru prima dată de Bauer și Lauth¹⁰⁶ și perfecționată ulterior¹⁰⁷ a permis obținerea ioniților sub formă de perle sferice, cu un spectru granulometric relativ îngust și deci cu proprietăți hidrodinamice mult superioare. Caracteristicile fizico-chimice și funcționale ale rășinilor au fost îmbunătățite în continuare prin crearea, între anii 1954-1966 a tipurilor macroporoase¹⁰⁸⁻¹¹⁴ și izoporoase¹¹⁵.

O dată cu punerea la punct a fabricației rășinilor cu utilizări generale s-au creat și unele tipuri cu totul speciale, cum ar fi cele destinate reținerii selective a anionilor și cationilor. Norvegianul Skogseid¹¹⁶ a fost deschizător de drum în acest domeniu, punând la punct în 1948 o rășină destinată reținerii selective a ionilor de potasiu din apa de mare, rășina având grupări funcționale de tip picrilaminic. Cercetările au luat o amploare deosebită și în acest domeniu, azi existând o gamă foarte largă de ioniți selectivi sau complexanți (pentru cupru¹¹⁷, bor¹¹⁸, metale tranziționale¹¹⁹, etc.), subiectul fiind tratat în numeroase comunicări sau lucrări de sinteză¹²⁰⁻¹²⁵.

Cassidy¹²⁶ a comunicat în 1949 posibilitatea obținerii unor rășini schimbătoare de electroni (redox), care au fost ulterior perfecționate¹²⁷, iar în anii imediat următori celui de-al doilea război mondial au fost obținute primele membrane schimbătoare de ioni¹²⁸, câștigând ulterior o mare importanță în tehnică¹²⁹.

Dacă pionieratul fabricării industriale a rășinilor schimbătoare de ioni a fost efectuat în cadrul lui IG-Farbenindustrie în anii 1937-1940, meritul pentru perfecționarea postbelică a rășinilor revine în principal unor firme americane, după 1950 inițindu-se cercetări în acest domeniu și în câteva țări socialiste (R.D. Germană, R.S. Cehoslovacă, R.P. Polonă, R.S. România, R.P. Ungară și U.R.S.S.).

În țara noastră cercetările asupra schimbătorilor de ioni sînt de dată relativ recentă, prima lucrare mai importantă constituind-o disertația lui Cernescu¹³⁰ susținută la Zürich în 1933, avînd ca subiect studiul comparativ al proprietăților de schimb ionic ale argilei, permutitului și chabazitei.

În 1958 au început cercetările în domeniul răginilor schimbătoare de ioni la Combinatul Chimic Victoria, cercetări care au dus la producerea unui cationit sulfonic de policondensare (Vionit CS-1) în 1962, a cationiților sulfonici de polimerizare (Vionit CS-2 și CS-3) în 1965, a cationiților carboxilici (Vionit CC-1, CC-11 și CC-21) în 1972, precum și la producția diferitelor tipuri de anioniți începând cu anul 1971.

În vederea creării unei baze de materii prime corespunzătoare în țară s-a cercetat de către Institutul "Petrochim" în colaborare cu C.Ch. Victoria obținerea dietilbenzenului prin transalchilarea etilbenzenului¹³¹ și a divinilbenzenului prin dehidrogenarea dietilbenzenului¹³², în 1975 intrând în funcțiune, la C.Ch. Victoria, instalația industrială de fabricare a divinilbenzenului, una din puținele de acest gen din lume. În prezent cercetările asupra perfecționării ioniților și în vederea obținerii de noi tipuri se efectuează în cadrul C.Ch. Victoria și la Institutul de Chimie Macromoleculară "P. Poni"-Iași, interesul pentru utilizarea acestor produse în diferite domenii fiind în continuă creștere și în țara noastră.

Dacă presupunem că numărul publicațiilor anuale referitoare la ioniți este un criteriu pentru interesul suscitât de aceste produse, atunci graficul redat în fig. 1¹³³ vorbește de la sine. În afara numeroaselor comunicări apărute în revistele periodice și a bogatei literaturi de brevete, o privire generală foarte bună asupra ioniților și a utilizării acestora se poate obține din numeroasele lucrări cu caracter monografic¹³⁴⁻¹⁶⁹, precum și din sinoptice anuale ale lui Robert Kunin¹⁷⁰.

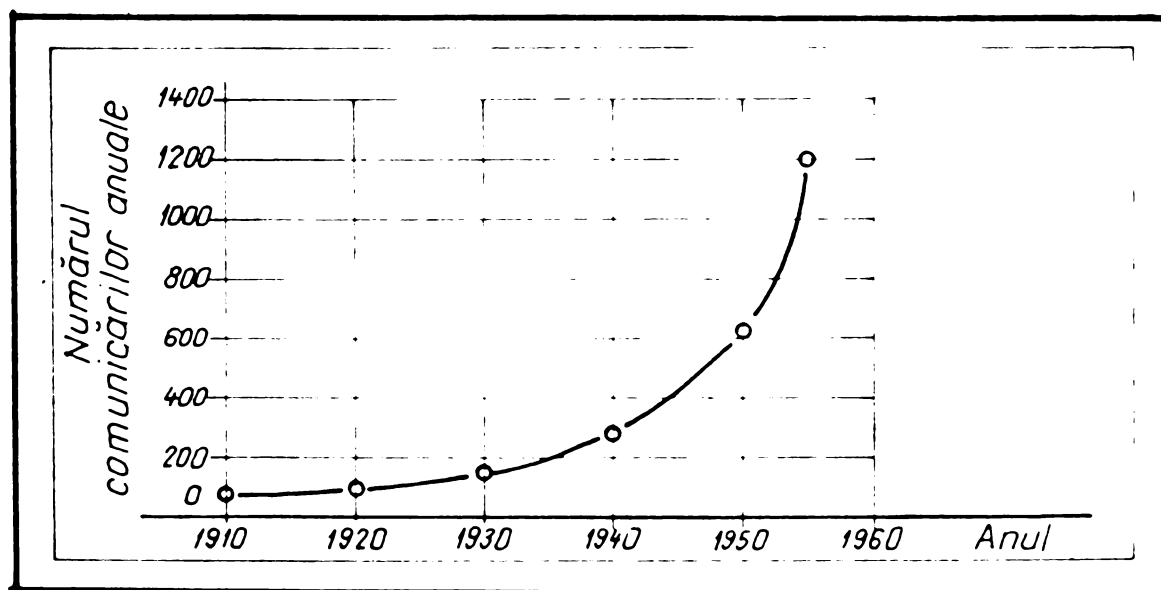


Fig. 1. Creșterea numărului publicațiilor privind ioniții în perioada 1910-1960¹³³.

1.2.Principalele domenii de utilizare a rășinilor schimbătoare de ioni.

Rășinile schimbătoare de ioni se utilizează în prezent în cele mai diferite domenii, începând cu procese desfășurate la scară industrială și încheind cu operații de laborator de mare finețe. În cele ce urmează se efectuează o trecere succintă în revistă a acestor aplicații.

1.2.1.Tratarea apelor.

Tratarea apelor de alimentare a generatoarelor de abur¹⁷¹⁻¹⁷⁷ este și va rămâne în continuare principalul domeniu de utilizare a ioniților, aceștia permițând obținerea unei ape practic pure¹⁷⁸ (99,99999%) și stînd astfel la baza dezvoltării actuale a energiei, inclusiv a celei nucleare¹⁷⁹. În afara tratării apei proaspete, ioniții își găsesc utilizare și la epurarea unor ape reziduale¹⁸⁰⁻¹⁸³. Deși în majoritatea cazurilor instalațiile de tratare au o funcționare discontinuă sau semicontinuă, s-au elaborat și câteva procedee continue¹⁸⁴⁻¹⁸⁶, aplicate și la scară industrială.

1.2.2.Chimia alimentară.

Ioniții sînt utilizați la scară industrială și în chimia alimentară^{189,190}, jucînd un rol important în procesul de purificare a sucurilor de zahăr¹⁹¹, precum și la pregătirea apei potabile¹⁹², elaborîndu-se în unele țări norme sanitare în vederea utilizării ioniților în acest sector¹⁹³.

1.2.3.Medicină, farmacie și biochimie¹⁹⁴⁻¹⁹⁷.

În industria farmaceutică ioniții sînt utilizați în vederea separării și purificării unor substanțe, cum ar fi antibioticele și vitaminele, fiind aplicați uneori direct și în medicină, la tratamentul anumitor afecțiuni, precum și în biochimie, la separarea enzimelor sau la imobilizarea unor fermenți, etc.

1.2.4.Chimia analitică.

Ioniții și-au găsit o largă aplicare și în chimia analitică¹⁹⁸⁻²⁰⁰, inclusiv în cromatografie^{201,202}, permițînd atât dozări cantitative ale unor elemente sau substanțe, cît și prepararea unor reactivi și chimicale fine²⁰³.

1.2.5. Hidrometalurgie și galvanotehnică.

Proprietatea anumitor ioniți de a concentra selectiv unele metale de importanță economică și strategică, cuplată cu faptul că în prezent numeroase zăcămintele conțin elemente valoroase în concentrații foarte mici, precum și cu reglementările tot mai severe privind poluarea apelor, a dus la creșterea interesului pentru utilizarea ioniților în hidrometalurgie^{204,205}.

În prezent există numeroase procedee hidrometalurgice industriale care utilizează ioniții, precum și un mare număr de comunicări în literatură referitoare la recuperarea aurului^{206,207}, uraniului^{208,209}, cuprului, zincului, nichelului, cobaltului și cromului din soluții^{210,211}, inclusiv din apele băilor de galvanizare²¹².

1.2.6. Cataliză.

Una dintre utilizările speciale a ioniților o constituie cataliza în chimia organică. Primele lucrări în acest domeniu au fost efectuate de Sussman²¹³ în 1940 și de cercetători de la IG-Farbenindustrie-Wolfen în 1942²¹⁴. Privită inițial mai mult ca o curiozitate științifică și ca o temă de studiu, azi această utilizare este tratată în lucrări cu caracter monografic²¹⁵⁻²¹⁸, fiind implicată în numeroase tehnologii industriale, pentru care s-au creat ioniți speciali. Pe baza intermediarilor ce intervin în fabricarea ioniților (copolimeri reticulați ai stirenului și produsele lor clormetilate) s-a preparat o gamă largă de "polimeri organo-metalici" utilizați tot în cataliză²¹⁹, precum și o serie de polimeri cu diferite grupări funcționale (inclusiv prin grefare de eteri coroană) cu utilizare în "cataliza trifazică"²²⁰⁻²²³.

Din prezentarea sumară de mai sus rezultă clar marea diversitate a domeniilor în care ioniții joacă un rol important.

Pașkov²²⁴ indică următoarea repartizare a ioniților între diferitele domenii de utilizare în URSS, în anii 1964-65 (Tabela 1):

Tabela 1. Utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni în diferite domenii, în URSS, în anii 1964-1965²²⁴.

Domeniul de utilizare	%
Tratarea apelor industriale.....	56,0
Hidrometalurgie.....	12,6
Industria chimică.....	10,0
Industria alimentară.....	3,5
Industria farmaceutică.....	3,5
Alte domenii.....	14,4

După alte date²²⁵, din cantitatea totală de rășini schimbătoare de ioni produsă în lume în 1967 (60.000 m³) 80 % s-au utilizat pentru tratarea clasică a apei, iar restul pentru aplicații speciale, estimându-se pentru anul 2000 o producție totală de 500.000 m³ ce va fi utilizată în proporție de 60 % pentru tratarea apelor și 40 % pentru scopuri speciale.

Principalele firme producătoare de rășini schimbătoare de ioni, precum și mărcile lor comerciale, sînt redată în Anexa 1.

1.3. Noțiuni generale asupra rășinilor schimbătoare de ioni.

Pentru a facilita tratarea ulterioară a subiectului considerăm necesară trecerea sumară în revistă a unor probleme legate de definierea rășinilor schimbătoare de ioni, de clasificarea și de principalele caracteristici ale acestora, precum și de terminologia specifică domeniului.

1.3.1. Definiții și noțiuni convenționale.

Rășinile schimbătoare de ioni sînt substanțe solide, insolubile în apă și solvenți organici, care în contact cu soluțiile de electroliți pot prelua anumiți ioni, eliberînd în schimb alți ioni, cu aceeași sarcină electrică, respectîndu-se principiul electroneutralității. Caracteristicile principale ale acestui fenomen sînt reversibilitatea și echivalența.

Ioniții sînt formați dintr-o rețea macromoleculară, tridimensională (reticulată), insolubilă și infuzibilă, pe care sînt grefate grupări ionice fixe, cu sarcină electrică negativă (în cazul cationiților) sau pozitivă (în cazul anioniților). Sarcinile ionice fixe sînt echilibrate de o cantitate echivalentă de ioni mobili, ce pot fi înlocuiți de alți ioni, cu aceeași sarcină electrică.

În lumina celor de mai sus scheletul unui cationit, cu grupările grefate pe el, poate fi considerat ca fiind un poli-anion macromolecular, iar cationiții în forma H⁺ niște poli-acizi macromoleculari, insolubili. Scheletul unui anionit împreună cu grupările fixe formează un poli-cation macromolecular, anioniții puternic bazici în forma OH⁻ fiind niște poli-baze macromoleculare insolubile. În funcție de natura grupărilor grefate pe scheletul macromolecular există cationiți de diferite acidități, respectiv anioniți de diferite bazicități.

Scheletul macromolecular al acestor rășini se numește "matricea" schimbătorului de ioni, iar grupările fixe grefate pe ea - "ioni ficși" sau co-ioni, în timp ce ionii mobili ce echilibrează sarcinile ionice fixe se numesc "contra-ioni".

In fig.2 este reprezentat schematic un cationit puternic acid, putându-se observa matricea (polistiren reticulat), ionii ficși ($-\text{SO}_3^-$) grefați pe ea și ionii mobili (H^+)²²⁶.

Prin "forma ionică" a ionizilor se înțelege natura ionilor mobili cu care aceștia sînt încărcăți.

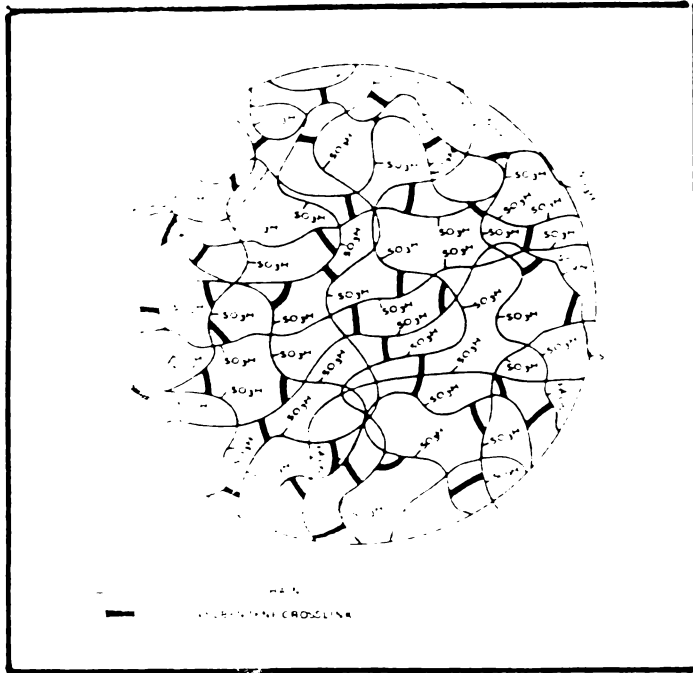


Fig.2.Reprezentarea schematică a unui cationit puternic acid pe bază de polistiren reticulat²²⁶.

Majoritatea ionizilor moderni de polimerizare, au ca matrice polistirenul reticulat⁹⁵⁻⁹⁷, deci lanțuri de polistiren liniar legate între ele cu ajutorul unui reticulant, formînd o rețea spațială tridimensională. Noțiunile de grad de polimerizare și masă moleculară nu-și mai au sensul, o macromoleculă ajungînd la dimensiuni macroscopice; o granulă a unei astfel de rășini poate fi considerată ca fiind o singură macromoleculă uriașe. Prin reticulare se conferă matricei marea ei stabilitate, insolubilitatea și infuzibilitatea, ea avînd doar o capacitate limitată de umflare, în funcție de cantitatea de reticulant. Drept reticulantși se utilizează substanțe di- sau polivinilice, alifatice sau aromatice, cum ar fi butadiena, divinilbenzenul, trivinilbenzenul, etc. Întrucît reticulantul utilizat practic aproape exclusiv este divinilbenzenul (DVB), gradul de reticulare se exprimă în % DVB chiar dacă este vorba de un alt reticulant sau de o reticulare provocată pe alte căi (de ex. prin punți $-\text{CH}_2-$ în cazul rășinilor "izoporoase"). Astfel, un grad de reticulare de 1 % reprezintă, indiferent de natura reticulantului, o reticulare echivalentă cu cea provocată de adaosul a 1 % DVB amestecului de monomeri înainte de copolimerizare.

Spațiile interne ale rășinei, ocupate cu contra-ioni, solvent (de obicei apă) și eventuale alte substanțe dizolvate se numesc "pori". Primele rășini schimbătoare de ioni au avut o structură de gel, adică nu prezentau o porozitate reală, măsurabilă, în stare uscată, iar în stare umedă porii erau de fapt ochiurile rețelei macromoleculare, deci de dimensiuni egale cu distanțele dintre lanțurile reticulate de polimer (micropori). Astfel suprafețele specifice ale acestor polimeri sînt cu totul neglijabile, variînd între 0,0038 și 0,0014 m^2/g în cazul copolimerilor stiren-DVB gel cu grade de reticulare cuprinse între 2 și 16 % DVB²²⁷.

Bine-nțeleș, ioniții gel în stare hidratată se umflă, prezentând o porozitate de umflare ce permite accesul ionilor în interiorul lor. Cum însă prin umflare ioniții își pierd într-o măsură mai mare sau mai mică rezistența mecanică, concomitent cu scăderea capacității de schimb volumetrică, a devenit firească tendința de a sintetiza produse care să prezinte o porozitate reală, măsurabilă, chiar și în stare uscată. După 1954 s-au obținut și rășini schimbătoare de ioni "macroporoase"¹⁰⁸⁻¹¹⁴ permițând difuziunea unor ioni mari în interiorul granulelor și utilizarea lor chiar și în stare uscată sau în medii nepoase. Ioniții macroporoși sînt de fapt niște aglomerări ale unor microsferă de ioniți gel, între care există macroporii, fapt ce se pune ușor în evidență prin tehnica microscopică, asupra căreia se va mai reveni. În fig. 3 este redată schematic structura unui ionit gel și a unui macroporos, putîndu-se observa micro- și respectiv macroporii²²⁸.

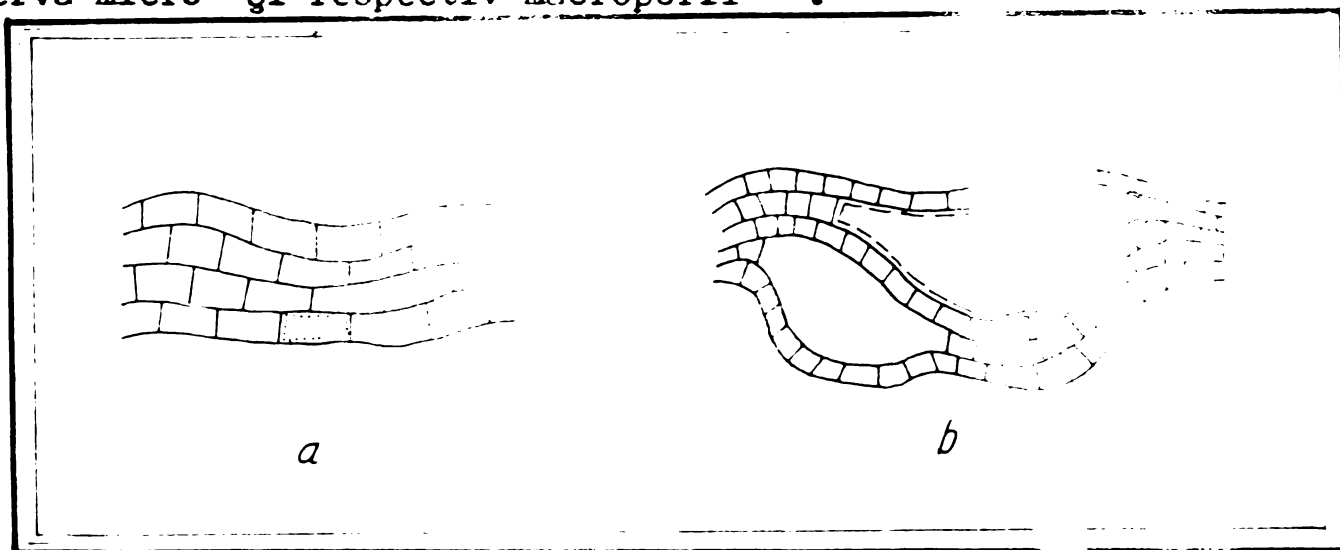


Fig. 3. Reprezentare schematică în plan a unei rășini gel (a) și a unei macroporoase (b)²²⁸.

Tehnica specială de obținere a rășinilor macroporoase¹⁰⁸⁻¹¹⁴ constă în adăugarea la comonomeri a unor substanțe miscibile cu aceștia, nemiscibile cu mediul de copolimerizare (apa) și inerte în timpul reacției, care apoi se extrag din copolimeri prin procedee adecvate, în spațiul ocupat de ele rămînînd pori adevărați. Prin alegerea adecvată a naturii și cantității acestor "agenți porogeni" și a gradului de reticulare se pot regla dimensiunile porilor și suprafața specifică a copolimerilor în limite foarte largi, ajungîndu-se la pori cu diametre de peste 1300 Å și la suprafețe specifice de peste 1000 m²/g^{229,230}. Aceste rășini își păstrează porozitatea chiar și în stare uscată.

În afara tipurilor gel și macroporoase, prin reticulare controlată în timpul clormetilării unor copolimeri stiren-VB cu grad de reticulare inițial redus, s-au obținut anioniți cu structură "izoporoasă", considerați ca avînd o reticulare spațială distribuită uniform și ca atare o mai bună rezistență mecanică (tensiuni interne reduse) și o mai

bună comportare față de substanțele organice, reducându-se pericolul de "organic fouling" (fig.4).¹¹⁵

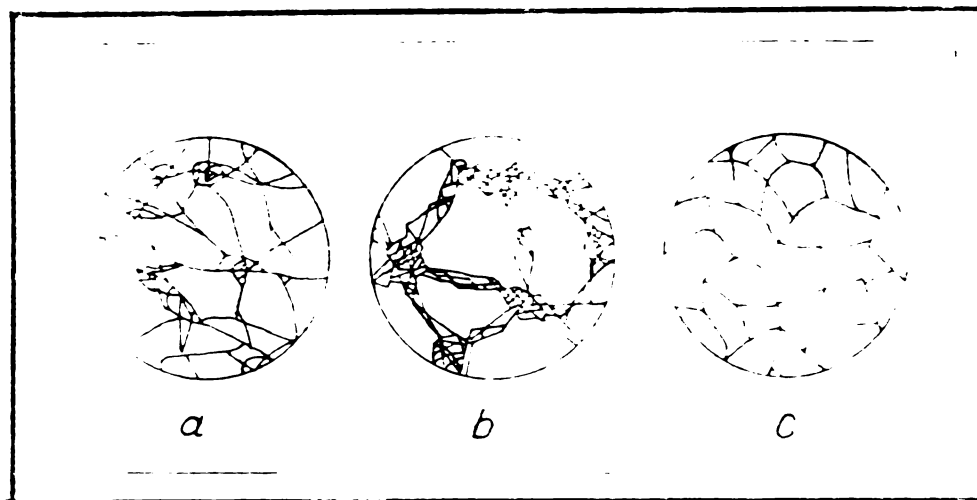


Fig.4. Deosebiri structurale existente între anioniții gel (a), macroporoși (b) și izoporoși (c)¹¹⁵.

1.2.2. Clasificarea rășinilor schimbătoare de ioni.

Având în vedere multitudinea de tipuri existente în prezent, clasificarea acestor produse după un singur criteriu nu este suficient de elocventă, pentru o clasificare corectă fiind necesară luarea în considerare a mai multor caracteristici:

a) tipul grupărilor active permite o împărțire clară a ioniților în cationiți (puternic sau slab acizi), anioniți (puternic, mediu sau slab bazici), rășini amfotere și rășini complexante;

b) în funcție de modul de obținere a scheletului macromolecular există rășini de policondensare și rășini de polimerizare, acestea din urmă putând avea structură polistirenică sau acrilică (în funcție de componentul principal al amestecului de comonomeri, care determină structura matricei);

c) luând în considerare porozitatea se disting rășini de tip gel, macroporoase și izoporoase, între aceste trei tipuri net diferite existând și o serie de produse de trecere, intermediare.

În afara tipurilor amintite există și unele rășini cu caracter cu totul special, având utilizări specifice în anumite domenii înguste, nivelul de cunoștințe atins în prezent în acest domeniu permițând sintetizarea unor tipuri de rășini foarte diferite. În vederea ușurării identificării rășinilor produse de diferite firme s-au propus criterii pentru stabilirea unei nomenclaturi unitare²³¹, dar acestea nu s-au generalizat.

1.3.3. Principalele proprietăți fizico-chimice și funcționale ale rășinilor schimbătoare de ioni.

Utilizarea și disponibilitatea unei game largi de rășini schimbătoare de ioni având proprietăți variate a făcut ca numeroase dintre metodele de caracterizare ale schimbătorilor anorganici, folosiți anterior, să fie depășite. Selecționarea tipului optim de rășină pentru un anumit caz particular implică un studiu exhaustiv al multor proprietăți fizice, chimice și funcționale, necesitând numeroase testări și determinări, unele dintre ele intrate deja în rutină. Având în vedere aceasta, considerăm necesară și suficientă trecerea sumară în revistă a principalelor caracteristici ale ioniților, fără a aprofunda în mod deosebit toate aspectele legate de acestea.

Gradul de activitate a ioniților este apreciat prin capacitățile lor de schimb ionic, care reprezintă cantitatea de contra-ioni schimbați, raportați la unitatea de rășină.

Capacitatea totală de schimb (C_T) reprezintă capacitatea de schimb a unui ionit complet regenerat și epuizat total, raportată la unitatea de greutate a produsului uscat (capacitate totală grevimetrică, C_{TG}) sau la unitatea de volum a produsului umed (capacitate totală volumetrică, C_{TV})^{232,233}. Ea este direct proporțională cu densitatea de sarcină electrică, respectiv cu concentrația ionilor ficși din rășină.

Capacitatea utilă de schimb (C_U) reprezintă capacitatea de schimb realizată în anumite condiții, cu o anumită cantitate de regenerant, considerând, în funcție de utilizare, ionitul epuizat în momentul apariției în efluent a unei anumite concentrații a ionilor urmăriți (străpungere)^{232,234}. Ea se raportează la unitatea de volum a produsului umed și are utilizări practice doar în domeniul tratării apelor. Capacitatea utilă reprezintă, bine-nțeleș, doar o fracțiune din capacitatea totală. Pentru a se observa în ce măsură este utilizată practic capacitatea totală s-a introdus (în special în literatura germană) termenul de "capacitate relativă" (C_R), definită prin raportul:

$$C_R = \frac{C_U}{C_{TV}} \quad (1.1.),$$

având o valoare adimensională și subunitară (egală cu unitatea doar pentru un caz ideal, ipotetic).

Determinarea capacității de schimb totale și utile se bazează pe principiile volumetriei, deci pe tehnica titrării și pe calculul stoechiometric²³³⁻²³⁶, putându-se apela și la potențiometrie^{237,238}.

Metodele de determinare a capacității totale de schimb permit

determinarea separată a grupărilor puternic și slab acide ale cationiților, respectiv a celor puternic și slab bazice ale anioniților. Aciditatea sau bazicitatea grupelor funcționale ale unui ionit diferă (practic rășinile nu sînt 100 % monofuncționale) atît la o rășină nouă, dar mai ales după un anumit timp de utilizare, datorită unor fenomene de degradare²³⁹.

În vederea unei exploatare optime sînt importante și caracteristicile care determină sau influențează comportarea hidrodinamică a ioniților, cum ar fi granulația (fracția utilă, dimensiunea efectivă, coeficientul de uniformitate)¹⁴³, pierderea de presiune, greutatea specifică și expansia stratului¹⁴³, rezistența mecanică²⁴⁰⁻²⁴³ și stabilitatea la șocuri osmotice^{240, 244-246}. De mare importanță sînt și caracteristicile ce influențează difuziunea în interiorul granulelor și deci cinetica de schimb ionic, cea mai importantă dintre acestea fiind porozitatea. Aceasta se determină după metodele general aplicabile materialelor poroase²⁴⁷, adaptate pentru schimbătorii de ioni și intermediarii lor^{248-250, 241}. Rezultate valoroase se obțin atît prin porozimetria cu mercur²⁵¹, cît și prin metoda BET, bazată pe izotermele de adsorbție-desorbție a azotului^{252, 253}, putîndu-se determina cu o bună precizie porozitatea relativă, suprafața specifică, diametrul mediu al porilor și curba distribuției diametrelor.

Umiditatea ioniților poate da indicații deosebit de valoroase asupra structurii produselor²⁵⁴⁻²⁵⁷, fiind corelată direct cu gradul de reticulare și cu capacitatea de schimb ionic²⁵⁸, ca de altfel și conținutul de substanță uscată raportat la unitatea de volum a ionițului umed. Pentru determinarea corectă a umidității se are în vedere și instabilitatea ioniților în anumite forme ionice sau la temperaturi ce depășesc o anumită valoare^{259, 260}.

În cazul în care rășinile sînt destinate exploatareii în medii radioactive se determină și rezistența lor la radiații²⁶¹⁻²⁶³.

Problema caracterizării complete și testării ioniților este de o complexitate deosebită^{147, 264}, în multe țări metodele de analiză fiind standardizate.

La prima vedere s-ar părea că pentru a sintetiza o rășină schimbătoare de ioni este suficient să se obțină un polimer reticulat care să conțină grupări ionice. Cu toate acestea unele cerințe sînt practic indispensabile pentru ca rășina să fie utilizabilă:¹⁴³

-ionițul trebuie să fie suficient de reticulat pentru a avea o solubilitate neglijabilă

-rășina trebuie să fie suficient de hidrofilă pentru a permite difuziunea ionilor în interiorul ei cu o viteză finită, practic utilă

-rășina trebuie să conțină un număr cât mai mare de grupări ionice raportat la unitatea de volum (capacitate totală volumetrică cât mai mare)

-rășina trebuie să fie stabilă chimic și uneori și termic pentru a nu se degrada în timpul utilizării

-densitatea reală a rășinei trebuie să fie mai mare decât cea a mediului de lucru (de obicei apa).

1.4. Metode de studiere a structurii ioniților și intermediarilor lor.

După cum s-a mai amintit, determinarea caracteristicilor fizico-chimice și funcționale ale rășinilor schimbătoare de ioni este o chestiune de rutină, făcând parte integrantă din producția industrială a acestor materiale. În afară de aceste caracteristici, în cursul cercetării obținerii unor noi tipuri de ioniți sau în scopul identificării unor mostre de natură sau proveniență necunoscută se apelează și la alte metode de investigație, mai puțin uzuale, dar fără de care cercetarea actuală în acest domeniu este de neconceput.²⁶⁵ În cele ce urmează vom căuta să le trecem în revistă pe cele principale, în limita spațiului restîns ce stă la dispoziție.

1.4.1. Metode microscopice.

1.4.1.1. Microscopia optică.

Dată fiind simplitatea și accesibilitatea metodelor optice de investigație, cercetătorii au încercat să tragă anumite concluzii asupra comportării potențiale a ioniților în procesul de schimb ionic, precum și a relației acestora cu structura internă după aspectul microscopic al granulelor.

Primele observații microscopice ale ioniților au urmărit aprecierea porozității rețelelor polimere respective. În acest sens s-a remarcat o deosebire de aspect între ioniții heteroporoși (cu structură gel) și cei homoporoși (izoporoși) sau macroporoși²⁶⁶: în timp ce primii sînt transparenți, cei din urmă sînt opaci (fig. 5²⁶⁷).

Cu toată posibilitatea aprecierii porozității pe cale optică, "a face afirmații despre porozitate doar pe baza aspectului optic - sticlos sau opac - este o treabă foarte nesigură"²⁶⁸. Într-adevăr există și ioniți de tip intermediar, obținuți prin adaosul unor agenți porogeni în cantități situate sub limita la care apare opacitatea^{269, 270} și care au un aspect transparent sau semitransparent și o structură de tranziție între tipul gel și cel macroporos.

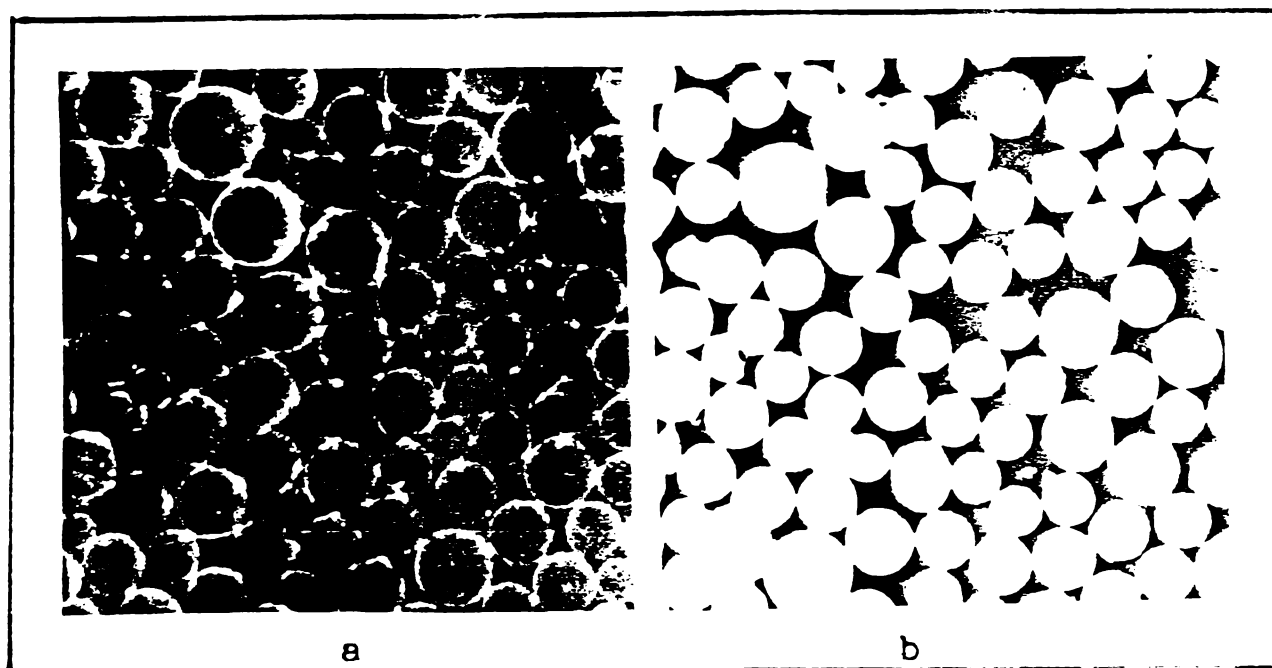


Fig.5. Imaginea microscopică a unei rășini gel (a) și a unei macroporoase (b)²⁶⁷.

Tot prin microscopie optică s-a constatat, în mod aproape paradoxal, o neomogenitate optică a copolimerilor având ca agent porogen polistirenul, remarcându-se existența atât a granulelor cu aspect lăptos, cât și a celor transparente, în aceeași șarje de copolimerizat²⁷¹, neomogenitate ce depinde în principal de concentrațiile reticulantului și polistirenului în amestecul de comonomeri, precum și de diametrul particulelor.

Cercetările fundamentale și aplicative privind procesele de schimb ionic presupun cunoașterea exactă a volumului fazei solide precum și variația acestuia în funcție de compoziția fazei lichide, exterioare. Deși acest volum poate fi determinat prin mai multe metode, precizia acestora este afectată de incertitudinea privind limita exactă de separare a fazei lichide de granula de ionit^{272,273}. Acest impediment este eliminat complet prin utilizarea microscopiei optice, având în vedere forma perfect sferică a ionizilor moderni, obținuți prin copolimerizare în suspensie. Fără-ndoială în vederea obținerii unor date corecte este necesară respectarea anumitor condiții de măsurare, condiții stabilite și descrise de altfel în literatură^{274,275}.

Măsurarea diametrului unei granule de copolimer înainte și respectiv după umflare într-un solvent organic permite stabilirea unei relații între coeficientul de umflare și gradul de reticulare. Fig.6 reprezintă dependența dintre coeficientul de umflare în toluen q ($V_{umflat}/V_{neumflat}$) și gradul de reticulare pentru o serie de copolimeri gel, dependență stabilită pe această cale²⁷⁶.

Cu ajutorul unui microscop optic de interferență s-a reușit măsurarea gradientilor de concentrație în granule de copolimeri în timpul

gonflării acestora în solvenți organici, datorită indicilor de refracție diferiți ai solventului, copolimerului gonflat și celui negonflat²⁷⁷.

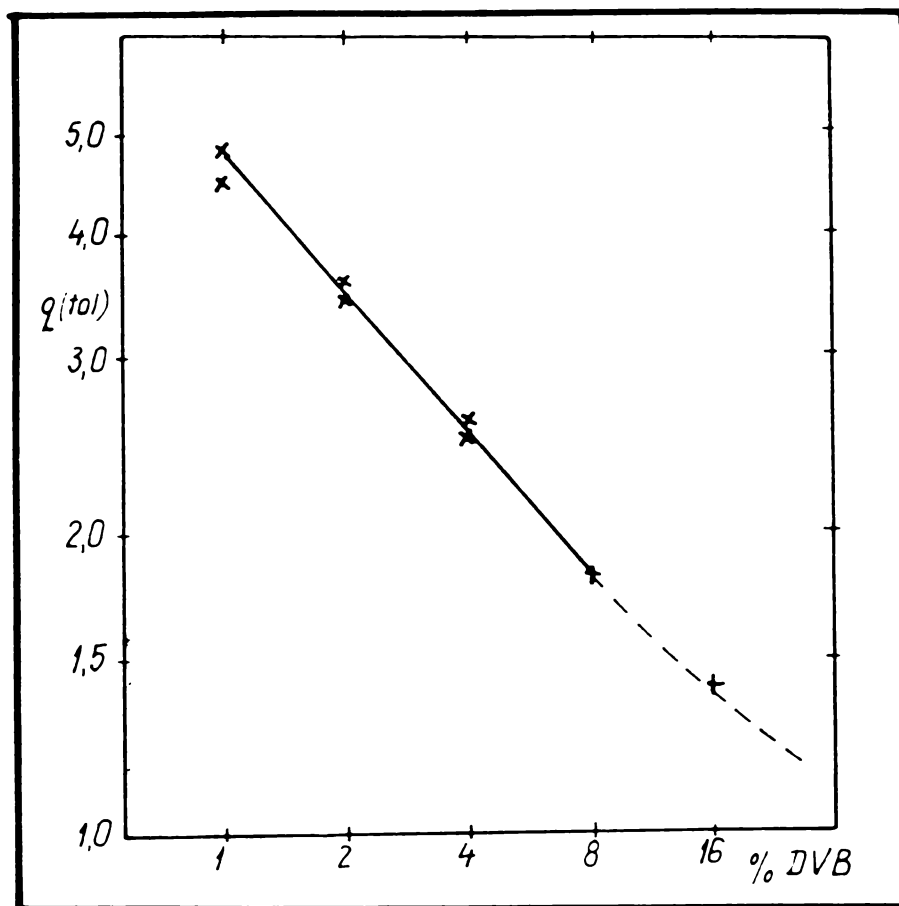


Fig. 6. Gradul de umflare în toluen în funcție de reticulare în cazul copolimerilor stiren-DVB gel²⁷⁶.

(fiecare punct reprezintă media măsurărilor a 20 particole)

Alte observații optice^{278,279} au dovedit posibilitatea obținerii unor copolimeri cu structură omogenă și, pe baza lor, a unor ioniți omogeni, dar au evidențiat totodată faptul că numeroase mostre industriale manifestă o neuniformitate uneori marcantă inter- și intra-granulară, ceea ce duce la proprietăți fizico-chimice variabile atât de la o granulă la alta, cât și radial, în interiorul unei singure granule.

Studiul echilibrului de gonflare a copolimerilor în solvenți organici, respectiv a celui de schimb ionic în cazul ioniților este facilitat prin utilizarea microscopului optic cu lumină polarizată, putându-se trage concluzii asupra tensiunilor intra-granulare, datorate în principal neomogenităților structurale. Astfel, dacă există gradient de concentrație suficient de mari²⁸⁰ sau dacă au loc variații de volum suficient de importante²⁸¹, atunci starea de tranziție care precede echilibrul se poate observa prin birefrința optică rezultantă, ce apare în timpul examinării rășinei în lumină polarizată. Rășina fiind optic izotropă în starea de echilibru și anizotropă în cea de neechilibru, timpul minim necesar pentru atingerea echilibrului corespunde cu timpul necesar pentru dispariția birefrinței optice. Acest fenomen se explică în modul următor²⁷⁵ (v. și fig. 7):

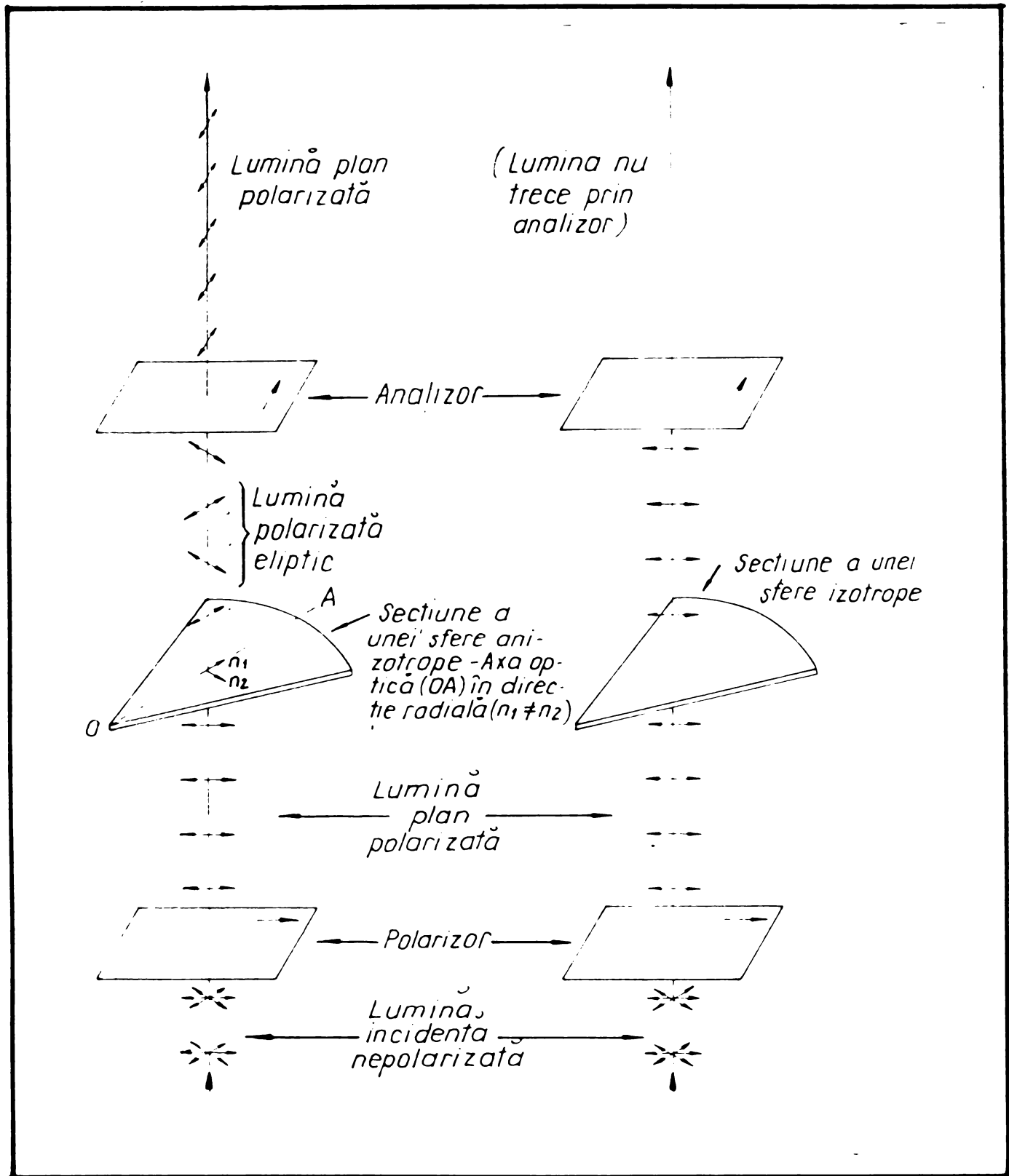


Fig.7. Observarea unei granule de ionit în lumină polarizată (stînga - granulă tensionată, dreapta - granulă la echilibru)²⁷⁵.

Rețeaua macromoleculară a rășinilor este orientată la întîmplare în spațiu, materialul fiind izotrop și avînd același indice de refracție în toate direcțiile. Introducerea unui gradient de gonflare provoacă o tensionare tranzientă care, în cazul particulelor sferice, este simetrică radial. Această tensionare va avea ca efect orientarea preferențială a rețelei macromoleculare, materialul devenind anizotrop. Proprietățile optice ale unei structuri anizotrope includ și capacitatea de a separa

lumina în doi componenți ai căror vectori electrici sînt reciproc perpendiculari, datorită indicilor de refracție diferiți. Cînd lumina polarizată intră într-o granulă tensionată, anizotropă (fig.7-stînga) ea este descompusă în doi componenți ce înaintază cu viteze diferite; la ieșire din granulă între cele două componente va exista un decalaj de fază, iar lumina va avea o componentă perpendiculară pe planul inițial de polarizare. În cazul granulelor la echilibru, izotrope (fig.7-dreapta) lumina nu își modifică nimic din starea de polarizare inițială. Cele două tipuri de materiale sînt ușor de deosebit între ele, intercalînd un al doilea polarizor (analizor) în calea luminii, la ieșirea ei din material, direcția de polarizare a analizorului fiind dispusă perpendicular pe cea a primului polarizor. Lumina polarizată ce a trecut printr-un mediu izotrop nu va fi transmisă prin analizor. La ieșirea dintr-un material anizotrop lumina va conține o componentă perpendiculară pe planul inițial și numai această componentă va fi transmisă prin analizor. Astfel între două polarizoare încrucișate materialul izotrop apare întunecat iar cel anizotrop - luminos. Deci tensiunile tranziente ce însoțesc starea de neechilibru a rețelelor polimere vor avea ca efect transmiterea luminii prin polarizoare încrucișate; la dispariția tensiunilor (atingerea echilibrului) birefringența dispăre și ea, izotropia optică e restabilită și lumina nu mai este transmisă.

Aplicînd această metodă unii cercetători^{277,278} au căutat să tragă concluzii cu caracter cantitativ asupra omogenității copolimerilor și produșilor clormetilați în diferite condiții. S-a constatat că timpul de relaxare (durata de existență a dublei refracții) la umflarea copolimerilor în diferiți solvenți depinde de dimensiunea granulelor, natura solventului și a agentului de reticulare, gradul de reticulare și temperatură. S-a stabilit o relație de directă proporționalitate între timpii de relaxare și tensiunile intra-granulare. În cazul copolimerilor clormetilați în diferite condiții s-a putut evidenția pe această cale și apariția reticulărilor suplimentare, determinîndu-se timpii de relaxare diferiți în cazul unor produse clormetilate obținute din același copolimer inițial.

Microscopia optică a mai fost utilizată pentru determinarea rapoartelor de gonflare în solvenți organici a copolimerilor stirenului cu izomerii puri ai DVB²⁷⁹, pentru studii volumetrice ale granulelor de ioniți la echilibru cu soluții apoase de HCl, LiCl, NaCl și KCl²⁸⁰, precum și pentru studierea omogenității unor cationiți²⁸¹.

Nu putem încheia fără a aminti importanța deosebită a microscopiei optice pentru determinarea stabilității osmotice a ioniților^{240,244-246}, gradul de integritate al perlelor fiind determinat prin numărarea lor în câmpul microscopic.

1.4.1.2. Microscopia electronică.

Microscopia electronică oferă o posibilitate directă de studiere a structurii interne a ioniților și intermediarilor lor, prezentând unele avantaje față de alte metode indirecte, oferind date suplimentare privind porozitatea produselor și modul de repartizare a grupărilor funcționale în interiorul granulelor.

Espig, într-o lucrare publicată în 1958²⁸² afirmă că a utilizat primul microscopia electronică în anii 1944-45 pentru studierea porilor ioniților Wofatit, dar prima lucrare consacrată acestui subiect a fost publicată de Griessbach în 1953²⁸³. Acesta a pus în evidență porii din interiorul ioniților prin cristalizarea unor metale grele în rășina gonflată. Această metodă a fost utilizată și la studiul proprietății capilare a unor anioniți cu diferite grade de reticulare²⁸⁴. În cazul reticulărilor normale s-au găsit diametre ale porilor de 10-20 Å.

Metoda amintită, utilizată un anumit timp de mai mulți cercetători, a fost ulterior criticată²⁸⁵ pe baza considerentului că forma și dimensiunile agregatelor cristaline pot să nu corespundă cu mărimea reală a porilor.

Utilizându-se metoda secțiunilor ultrasubțiri, obținute cu ajutorul microtomului, se pot evalua mai exact dimensiunile porilor, rezultatele concordând bine cu cele obținute prin metode indirecte²⁸⁶.

Primele încercări de cercetare a microstructurii rășinilor cu porozitate reală cu ajutorul microscopului ^{electronic} optic au fost efectuate de Iwashine și colaboratorii²⁸⁷, utilizându-se metoda copiilor de suprafață (replici), dar fotografiile nu au fost suficient de clare pentru a permite o caracterizare amănunțită a microstructurii.

Pelzbauer și Forst²⁸⁵ au studiat în secțiuni ultrasubțiri structura unor ioniți macroporoși cehoslovaci (fig.8), obținând rezultate comparabile cu cele oferite de metode indirecte.

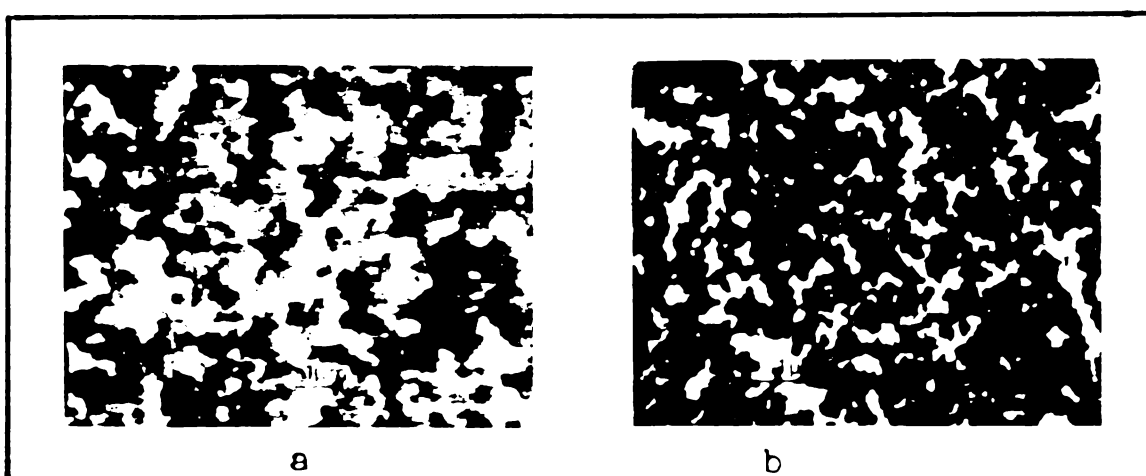


Fig.8. Cationiții macroporoși KP-1 (a) și KP-2 (b).

Imagine de microscopie electronică a unor secțiuni ultrasubțiri²⁸⁵.

Faptul că ioniții macroporoși sînt de fapt aglomerări de microsfele gel, între care se găsesc macroporii, avînd deci o structură asemănătoare unui burete, rezultă clar din imaginile de microscopie electronică (fig.9)²²⁶.

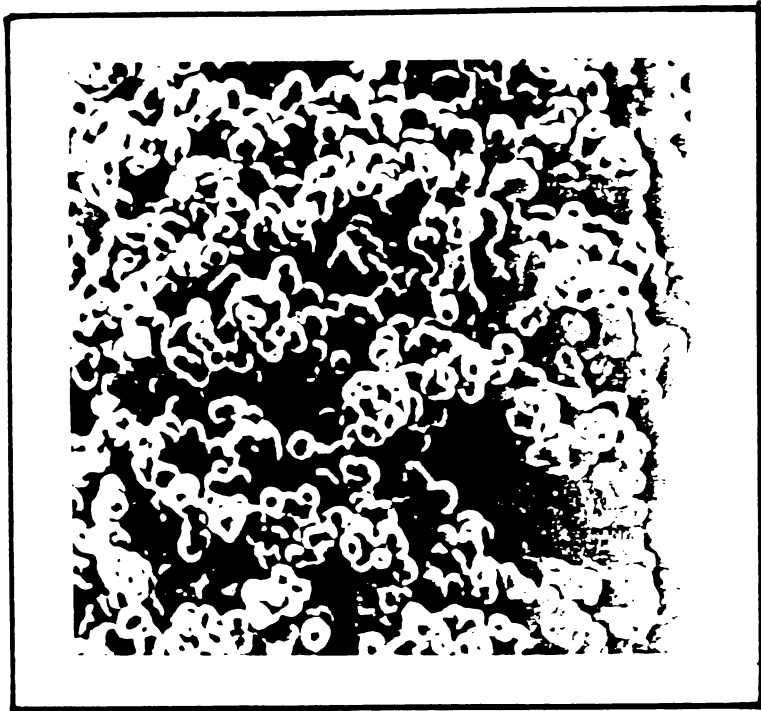


Fig.9. Imaginea unui ionit macroporos obținută la microscopul electronic²²⁶.

Microscopia electronică a fost utilizată de numeroși alți cercetători în vederea investigării copolimerilor și ioniților obținuți în diferite condiții de sinteză, inclusiv în prezența unei game largi de agenți porogeni^{110,113,268,288,289}, rezultatele obținute fiind de certă valoare științifică. În acest sens se remarcă studiul anioniților slab bazici macroporoși publicat de colectivul de cercetători de la VEB CK.-Bitterfeld-RDG²⁹⁰.

Microscopia electronică a fost utilizată și în vederea stabilirii modificărilor morfologice ce apar în cursul reacțiilor

chimice efectuate pe rețele polimere reticulate, cum ar fi alchilarea cu 5-clormetil-8-hidroxichinolină²⁹¹ sau clormetilarea copolimerilor stirenici^{292,293}, făcîndu-se aprecieri asupra uniformității distribuției grupărilor $-CH_2Cl$ în interiorul granulelor și reușindu-se chiar înregistrarea profilului radial de concentrație a atomilor de clor în perle.

1.4.2. Metode spectrale.

1.4.2.1. Spectrometria de absorbție în infra-roșu.

Spectrele de vibrație- rotație, atît de utile în chimia organică în general, sînt folosite cu succes și pentru studierea polimerilor²⁹⁴, între care și a rășinilor schimbătoare de ioni^{295,296}.

Prima lucrare dedicată studierii ioniților prin spectroscopie IR a fost cea a lui Waldock și Frizzell²⁹⁷ publicată în 1952, care au înregistrat spectrele unor cationiți existenți în aceea perioadă în scopul stabilirii naturii grupărilor funcționale.

Inițial pentru pregătirea probelor în vederea fotometrării s-a utilizat tehnica suspensiilor în nujol, iar mai tîrziu cea a pastilării cu KBr, datorită faptului că indicele de refracție al KBr ($n_D=1,56$) este mai apropiat de cel al ioniților ($n_D=1,5-1,6$) decît cel al nujolului ($n_D=1,48$) /lit.298/

Problemele legate de modul de pregătire a probelor, inclusiv prin liofilizare²⁹⁹ li s-au consacrat mai multe lucrări de cercetare³⁰⁰⁻³⁰³, în momentul de față putându-se afirma că tehnica pregătirii probelor prin pastilare cu KBr a fost perfecționată în suficientă măsură pentru a permite obținerea de spectre reproductibile și de calitate corespunzătoare. În vederea măcinării probei și omogenizării cu KBr se utilizează o moară vibratoare^{304,305} care după 15-30 minute de funcționare asigură obținerea unor probe omogene ce trec integral prin sita cu 10.000 ochiuri/cm², pastilarea realizându-se prin presare la 8-10 to/cm².

Identificarea diferitelor benzi de absorbție din spectrele polimerilor este facilitată, în afara utilizării cataloagelor de spectre, prin compararea acestora cu cele ale unor compuși organici simpli, aleși corespunzător (modelele micromoleculare pure, complet caracterizate și având o structură chimică bine definită), comparare ce permite uneori evidențierea unor reacții secundare în cazul polimerilor. În cazul ioniților reticulați cu DVB la alegerea etaloanelor micromoleculare se va avea în vedere și faptul că în compoziția polimerilor intră și unele substanțe ce însoțesc DVB-ul comercial (50-65 %), substanțe a căror prezență influențează unele caracteristici ale ioniților^{306,307}. Pentru polistiren și copolimerii săi reticulați se alege ca model etilbenzenul (cu eventuale mici adaosuri de dietilbenzen pentru cazul copolimerilor), pentru copolimerii clormetilați - p-clormetilbenzenul, etc., criteriile de alegere a acestor etaloane fiind de altfel discutate în literatură^{295,298}.

Au fost înregistrate spectrele a cca. 50 ioniți comerciali (fig. 10)²⁹⁸ și s-au interpretat principalele benzi^{295,298,308} în scopul de a pune la dispoziție o metodă rapidă de identificare a unor mostre necunoscute²⁶⁵ sau pentru a se dovedi poziția de substituție a nucleelor aromatice ale copolimerilor^{309,310}, propunându-se și metode cantitative de determinare a gradului de reticulare în funcție de intensitatea relativă de absorbție la anumite cifre de undă^{295,296,298,311}. Unele din aceste metode³¹²⁻³¹⁴ pornesc de la constatarea că absorbția unui copolimer e la fel de mare ca și absorbția amestecului de homopolimeri în același raport molar^{315,316}.

Spectrele IR au fost utilizate și pentru studierea transformărilor chimice polimer-analoage ale polimerilor^{317,318}, un loc principal între acestea ocupându-l reacția de clormetilare a polistirenului liniar și reticulat, datorită importanței ei deosebite ca etapă intermediară în sinteza anioniților polistirenici. S-au înregistrat spectrele copolimerilor clormetilați și s-au interpretat principalele benzi^{295,319,320} (v. și fig. 11²⁹⁵), încercându-se și evidențierea calitativă a reticulărilor suplimentare prin punți metilenice, care pot apărea în cursul clormetilării³²¹. În afara acestei aprecieri calitative s-a propus și o metodă canti-

tativă de evaluare a raportului dintre grupările $-\text{CH}_2\text{Cl}$ și $-\text{CH}_2-$ pe baza absorbției la 1270 cm^{-1} (datorându-se numai grupărilor $-\text{CH}_2\text{Cl}$) și la 830 cm^{-1} (datorându-se nucleelor aromatice p-disubstituite, deci totalului grupelor $-\text{CH}_2\text{Cl}$ și $-\text{CH}_2-$), fără ca această propunere să fie și verificată (v. și fig.12)²⁹².

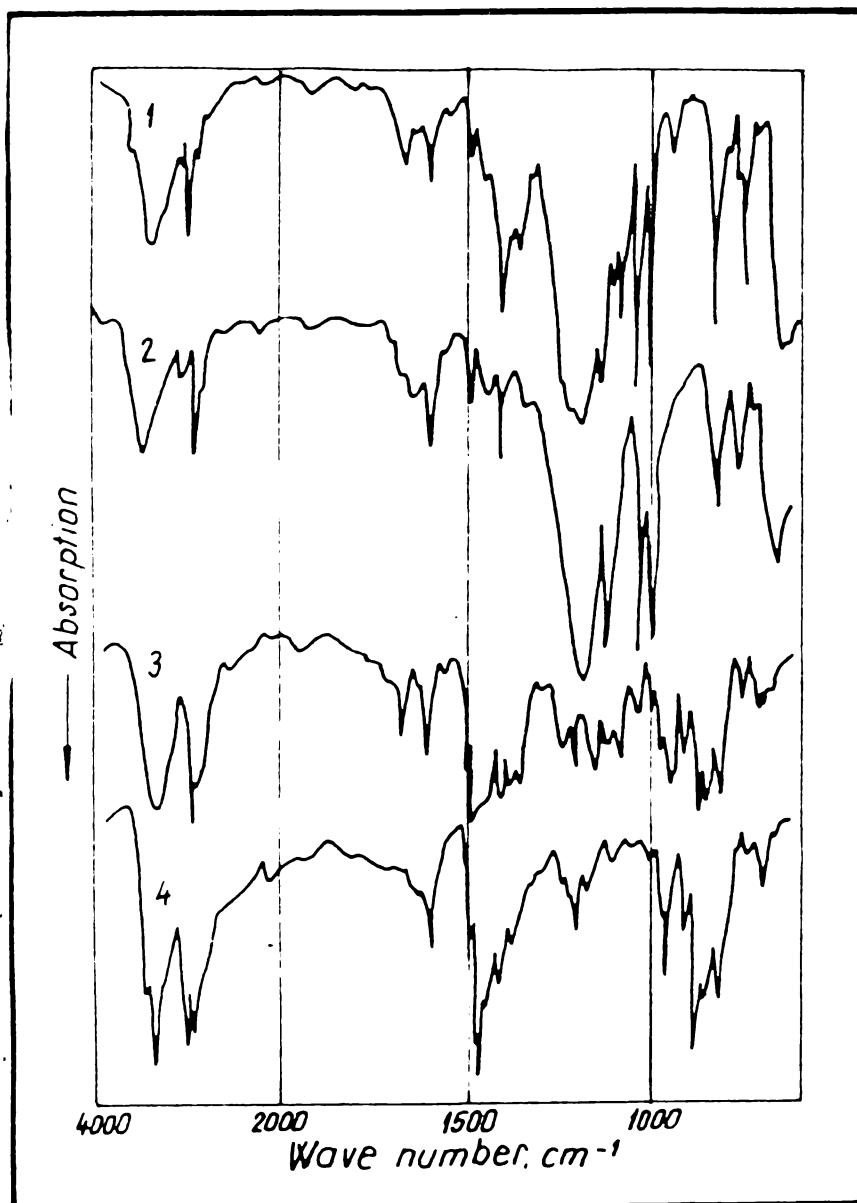


Fig.10. Spectrele IR ale unor ioniți polistirenici puternic ionizați și ale unor compuși model micromoleculari²⁹⁸.

1. p-izopropilbenzen sulfonatul de sodiu
2. cationit sulfonic Zeo-Karb 225, forma K^+
3. clorura de p-izopropil-benzil-trimetilamoniu
4. poli(clorură de vinilbenzil-trimetilamoniu)reticulată cu DVB (anionit puternic bazic de tip I, forma Cl^-).

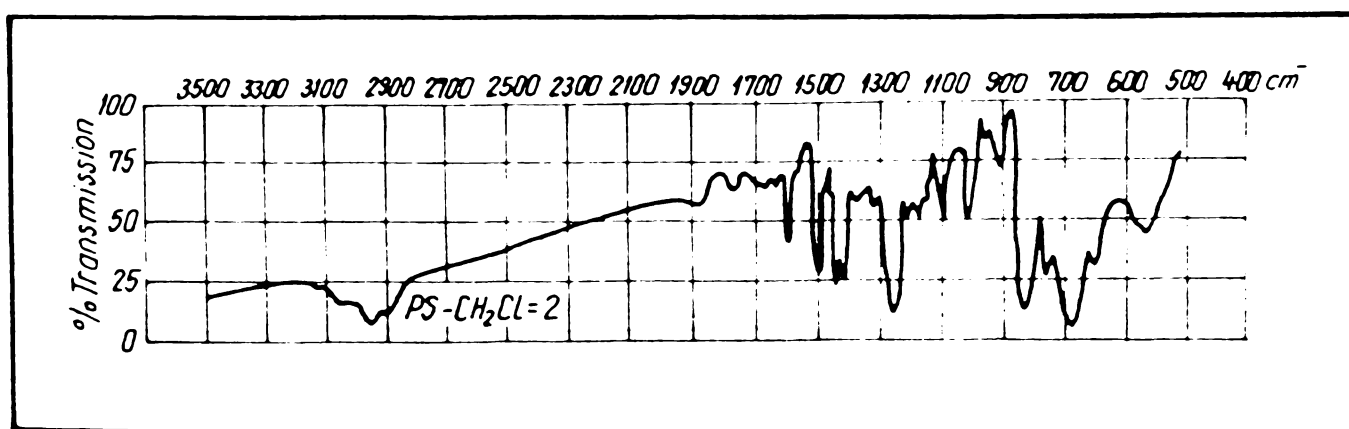


Fig.11. Spectrul IR al unui copolimer stiren-DVB clormetilat²⁹⁵.

Intrucât monomerii utilizați la obținerea copolimerilor pentru ioniți au reactivități (și deci viteze de polymerizare) diferite, în copolimeri apar adesea neomogenități structurale cu efecte negative³¹³. S-a dovedit³²² că adăosul unui al treilea comonomer, acrilic (ex. acrilonitril)

la amestecul de stiren și DVB are ca efect reducerea neuniformităților structurale și a tensiunilor intragranulare. Spectroscopia IR a fost utilizată pentru a verifica stabilitatea grupărilor -CN în condițiile copolimerizării^{323,324} și ale sulfonării ulterioare³²⁵.

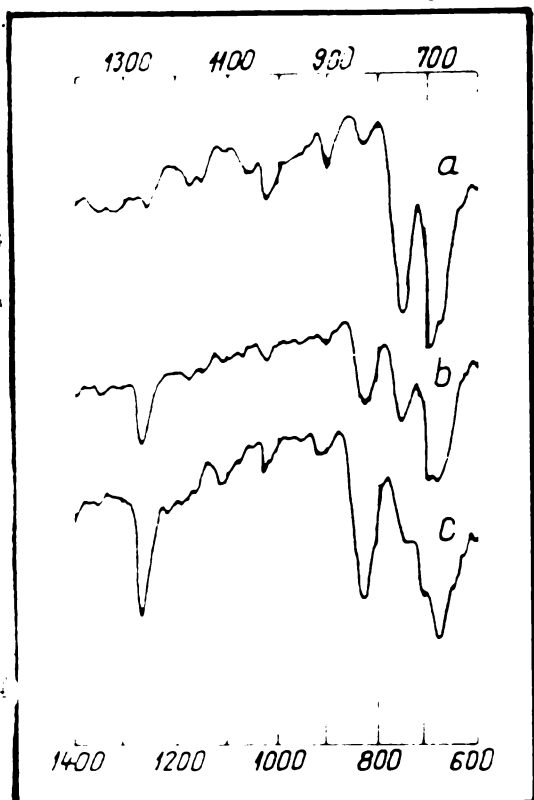


Fig.12. Spectrele IR ale copolimerilor stiren-DVB clormetilați, la diferite grade de substituție: (a) 0,61 mmoli/g grupări -CH₂Cl, zero grupări -CH₂-; (b) 3,5 mmoli/g grupări -CH₂Cl, 1,3 mmoli/g grupări -CH₂-; (c) 5,46 mmoli/g grupări -CH₂Cl, 2,95 mmoli/g grupări -CH₂-²⁹².

După cum s-a arătat, spectrele IR ale ioniților se înregistrează de obicei pe probe pastilate cu KBr, utilizându-se în fascicolul de referință pastile de KBr pure. S-a comunicat totuși și o interesantă lucrare³²⁵ în care se descrie înregistrarea unor diferențe de spectre, interpunând o pastilă de KBr + 5 % copolimer stiren-DVB clormetilată în fascicolul principal și o pastilă de KBr + 5 % copolimer în fascicolul de referință. În acest fel spectrele produselor clormetilate (de fapt diferența dintre acestea și cele ale produselor neclormetilate) s-au simplificat în mare măsură, iar pe baza oscilației grupei -CH₂Cl la 1270 cm⁻¹ s-a putut realiza o reprezentare satisfăcătoare a clormetilării pe baza legii lui Beer.

Spectrele de vibrație- rotație au mai fost utilizate cu succes și pentru studierea fenomenelor de degradare a ioniților în diferite medii^{326,327} sau sub acțiunea radiațiilor²⁶¹⁻²⁶³, pentru cercetarea fenomenelor de ionizare a grupărilor funcționale în diferite condiții^{328,329}, precum și pentru cercetarea fenomenelor care au loc în membranele schimbătoare de ioni în timpul utilizării acestora drept catalizatori³³⁰.

Numărul mare de date furnizate de spectrele de vibrație- rotație, valoarea acestora și accesibilitatea aparaturii fac ca spectroscopia IR să fie în prezent una din principalele metode de investigare a structurii ioniților și intermediarilor lor.

1.4.2.2. Spectroscopia de absorbție în infra-roșu apropiat.

Domeniul spectral al IR apropiat a fost utilizat relativ puțin pentru studierea rășinilor schimbătoare de ioni.

Calmanovici³³¹ a înregistrat spectrele în IR apropiat ale unor cationiți explorând domeniul 800-1020 $m\mu$. Deși spectrele înregistrate par neconcludente, prezentând benzi de absorbție foarte turtite, late și de intensitate mică (fig. 13), autorul afirmă că pe baza lor se poate aprecia gradul de reticulare a cationiților și se pot face distincții între diferitele forme ionice ale rășinilor.

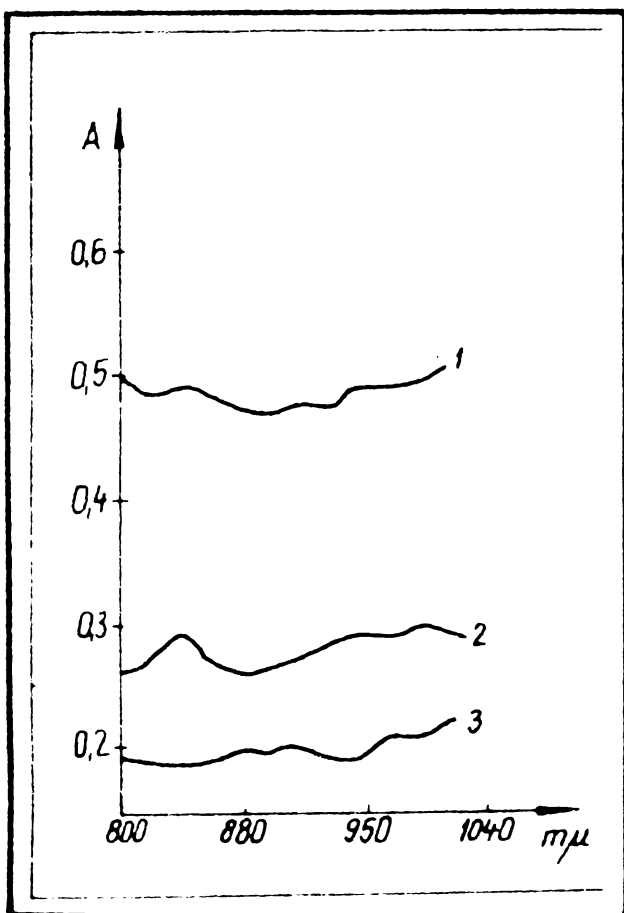


Fig. 13. Spectrele de absorbție în IR apropiat ale unor cationiți Dowex cu diferite grade de reticulare³³¹:

1. 10 % DVB

2. 8 % DVB

3. 1 % DVB

Se recomandă aprecierea gradului de reticulare pe baza intensității benzii de absorbție în regiunea 900-1000 $m\mu$, care ar crește invers proporțional cu gradul de reticulare. Lipsa altor date de literatură referitoare la caracterizarea ioniților prin fotometrare în IR apropiat ne determină să avem unele îndoieli asupra valorii acestui domeniu spectral pentru acest scop.

1.4.2.3. Spectroscopia de absorbție în ultraviolet.

Domeniul spectral UV este de asemenea relativ puțin utilizat pentru studierea și caracterizarea materialelor solide în general³³² și a ioniților în particular, valoarea rezultatelor obținute în acest din urmă caz fiind după unele afirmații^{313, 333} cu totul discutabilă.

Calmanovici a înregistrat spectrele UV ale unor cationiți³³⁴ și anioniți³³⁵, precum și ale derivaților nitrați ai copolimerilor stiren-DVB prin reducerea cărora se pot obține schimbători de anioni. Se afirmă că gradul de reticulare se poate aprecia pe baza intensității vârfului de absorbție la 360-380 $m\mu$, cele două caracteristici aflându-se într-o relație de proporționalitate inversă.

Grassie și colab.³³⁶ au utilizat spectroscopia UV pentru urmărirea progresării reticulării în reacția Friedel-Crafts a polistirenului liniar cu p-diclorometilbenzenul, asociind reticularea cu absorbția la 276 mμ, nulă în cazul polistirenului liniar.

1.4.2.4. Röntgenospectroscopia.

Această metodă permite studierea influenței structurii matricei asupra uniformității repartiției grupelor ionogene în rășinile schimbătoare de ioni³³⁷⁻³³⁹. Pentru a se obține dispersarea razelor X rășinile se trec în forme ionice adecvate: cationiții în forma Ca^{2+} și anioniții în forma PO_4^{3-} . Pentru cationiții sulfonici s-a constatat un înalt grad de uniformitate în repartizarea grupărilor $-\text{SO}_3\text{H}$ în întreaga granulă, în timp ce în cazul anioniților se observă că procesul de clorometilare, premergător introducerii grupelor ionogene în copolimer, contribuie la reticularea mai avansată a structurii de bază, având ca efect importante variații ale densității grupelor aminice grefate pe matrice.

Cercetarea cu raze X a permis de asemenea studiul variației porozității într-o serie de copolimeri stiren-DVB³⁴⁰.

1.4.2.5. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară.

Deși ioniții sînt materiale solide și insolubile, rezonanța magnetică nucleară a fost de asemenea utilizată în caracterizarea lor sau la studierea interacțiunilor dintre ioniți și solvenți.

Prin RMN s-a reușit determinarea molalității fazei de rășină în cationiții polistirenici sulfonici^{328,341,342}, cercetarea structurii polimerilor obținuți prin reacția Friedel-Crafts a benzenului și a derivaților săi cu p-diclorometilbenzenul³⁴³, studierea interacțiunii dintre cationiți și alcooli sau amestecuri apă-alcooli³⁴⁴, precum și a efectului contracționului asupra spectrelor RMN ale sistemelor ionit-solvent³⁴⁵.

1.4.3. Metode termice.

Sub acțiunea căldurii orice substanță sau sistem chimic, inclusiv rășinile schimbătoare de ioni, suferă o serie de transformări ce sînt însoțite de variația proprietăților fizico-chimice, cum ar fi variații de greutate, volum, conținut caloric, rezistență electrică sau mecanică, proprietăți spectrale, etc.

Metodele termice cele mai des utilizate pentru studierea rășinilor schimbătoare de ioni și a intermediarilor acestora sînt analiza termică diferențială (ATD) și termogravimetrică (ATG), precum și gaz-cromatografia

produselor de piroliză.

1.4.3.1. Analiza termică diferențială și termogravimetrică.

Analiza termică diferențială (ATD) permite studierea variațiilor entalpiei sistemelor supuse creșterii sau scăderii de temperatură, variații datorate reacțiilor chimice sau transformărilor fizice, remarcându-se diferența existentă între ATD și analiza termică, atât principiul celor două metode, cât și variabilele studiate fiind diferite.

Analiza termogravimetrică (ATG) implică măsurarea variației greutății unei substanțe în funcție de temperatură și/sau timp.

Printre lucrările mai importante consacrate în general analizei termice, analizei termice diferențiale și termogravimetriei amintim pe cele ale lui Wendland³⁴⁶, Reich³⁴⁷, Gray³⁴⁸, Broido³⁴⁹, Miller³⁵⁰, precum și articolele de review ale lui Murphy³⁵¹.

Analiza termică diferențială și termogravimetrică a fost utilizată pentru studiul unor copolimeri reticulați ai stirenului^{313,352-354}, al derivaților lor clormetilați³⁵⁵ și al unor cationiți^{352,353,356-358} și anioniți³⁵⁶ polistirenici.

Copolimerii stiren-DVB gel sînt stabili pînă la 225°C, cînd începe o ușoară pierdere de greutate care se accentuează la temperaturi de peste 290 °C, temperaturi la care începe ruperea legăturilor alifatice ale lanțului polimer³⁵².

În cazul cationiților pînă la 70 °C se constată efecte neglijabile, dar de la această temperatură panta curbei ATG se modifică, indicînd în domeniul 80-150 °C eliminarea apei. Apa este reținută de cationiții carboxilici și sulfonici sub două forme^{356,357}:

-apa de gonflare, care se elimină relativ ușor pînă la cca. 105 °C, procesul fiind reversibil și neafectînd alte caracteristici ale rășinilor

-apa de hidratare, legată de grupările funcționale, care este cedată pe la 145-155 °C, eliminarea ei fiind ireversibilă și însoțită de o anumită degradare a rășinilor.

În continuare, pînă la cca. 220°C cationiții sulfonici sînt relativ stabili, analiza elementară nearătînd nici o diferență față de proba inițială. Începînd de la 230 °C are loc desulfonarea cationitului, cu pierderi în greutate (maxim endoterm la 280 °C) datorită eliminării oxizilor de sulf în domeniul 230-330 °C³⁵².

Studiul cationiților prin ATD și ATG a permis și desprinderea altor concluzii importante³⁵⁸:

-aspectul curbelor ATD și ATG permite identificarea rapidă a matricei de bază;

-stabilitatea termică este invers proporțională cu numărul grupă-

rilor funcționale, deci cu capacitatea de schimb ionic;

-afinitatea pentru apă este maximă în cazul cationiților în formă H^+ față de alte forme ionice și descrește în funcție de natura rășinilor în ordinea: rășină polimetacrilică > rășină polistirenică > rășină fenolică.

S-a constatat că stabilitatea termică a copolimerilor stiren-DVB clormetilați crește o dată cu creșterea ^{activității} catalizatorilor Friedel-Crafts utilizați la clormetilare în ordinea $ZnCl_2 < AlCl_3 < FeCl_3^{355}$, fapt ce este pus pe seama creșterii gradului de reticulare real prin formarea de punți metilenice în timpul clormetilării, temperatura de descompunere a grupărilor $-CH_2Cl$ fiind în toate cazurile aceleași (v. și tabela 2).

Tabela 2. Influența naturii catalizatorilor utilizați la clormetilare asupra stabilității termice a copolimerilor stiren-DVBclormetilați³⁵⁵.

Catalizator	Reticulare inițială, %	Descompunerea grupei $-CH_2Cl$ °C	Descompunerea copolimerului, °C	Descompunere totală, °C
$ZnCl_2$	18	260	420	560
$AlCl_3$	18	260	440	580
$FeCl_3$	18	260	500	600

În cazul copolimerilor stiren-DVB pe curba ATD se observă un maxim exotermic la temperaturi de 130-185 °C^{352,353}, pus pe seama reacționării grupărilor vinilice prezente încă în copolimer, doar o parte a DVB reacționând cu ambele grupări vinilice. S-a constatat că adaosul de α -metilstiren la copolimerizare reduce acest efect exotermic, el nemaiputând fi detectat la conținuturi de α -metilstiren de peste 15 %³⁵³, rezultând că în aceste condiții DVB-ul reacționează integral cu ambele grupări vinilice (fig.14).

Pentru cazul polistirenului reticulați obținuți prin reacția Friedel-Crafts a polistirenului liniar cu p-diclorometilbenzenul s-a constatat prin ATD și ATG că stabilitatea lor termică scade o dată cu creșterea reticulării³⁵⁴.

Vîrfurile curbelor ATD ale anioniților sînt distribuite în patru domenii de temperatură³⁵⁶:

- domeniul I (68-157 °C): vîrfuri la 66, 117, 133 și 157 °C;
- domeniul II (196-220 °C): vîrfuri la 196 și 220 °C;
- domeniul III (260-277 °C): vîrfuri la 260 și 277 °C;
- domeniul IV (396-430 °C): vîrfuri la 396, 415 și 430 °C.

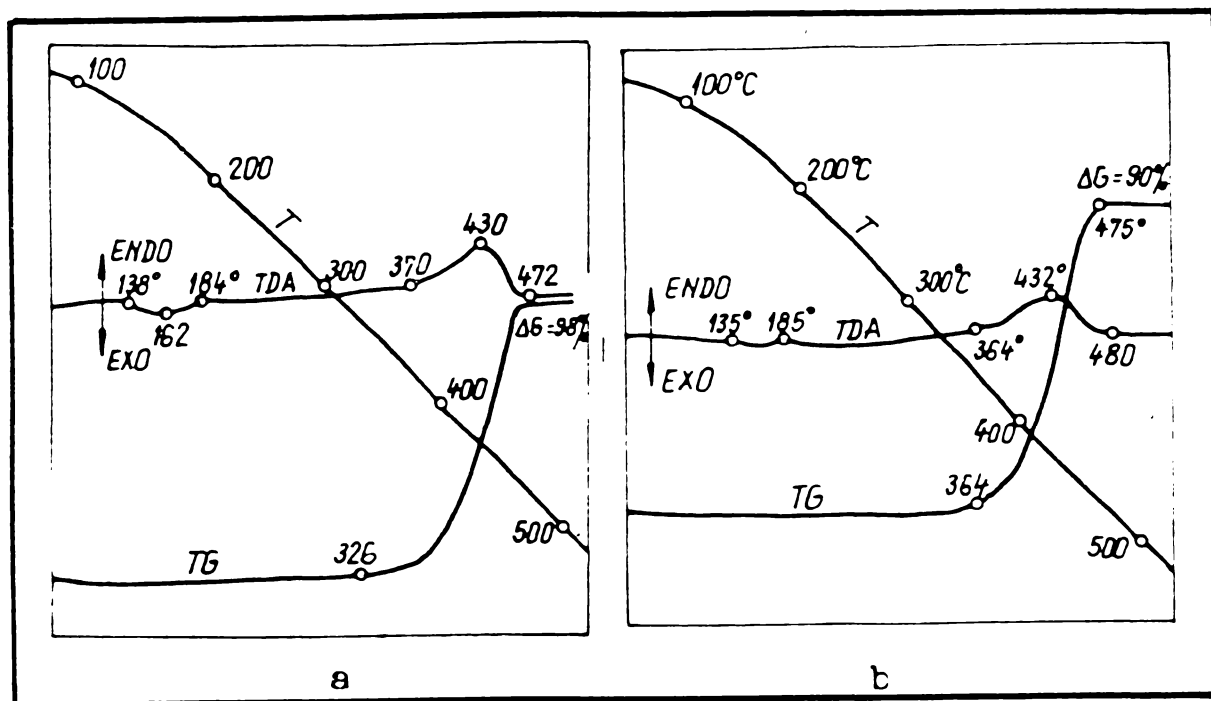


Fig. Curbele ATD și TG ale unui copolimer conținând 17 % DVB, și 83 % stiren (a) și ale unui conținând 17 % DVB, 73,5 % stiren și 9,5 % α -metilstiren³⁵³.

Domeniile individuale de temperatură sînt separate între ele prin cel puțin 35°C în intervalul cărora nu apare nici un vîrf pe curba ATD, iar variațiile de greutate au loc cu viteză maximă într-unul din aceste patru domenii. Primul domeniu corespunde eliminării apei, iar în domeniile II și III are loc scindarea grupelor active. Paralel cu acest proces endoterm de degradare, are loc și unul exoterm, datorat recombinației grupelor eliminate din rășină. Temperatura de scindare a grupelor active depinde de forma ionică a rășinilor, ele fiind mai stabile în formă de sare. Domeniul IV de temperatură corespunde descompunerii structurii polimere de bază.

1.4.3.2. Cromatografia de piroliză.

La încălzirea substanțelor organice solide peste anumite temperaturi se generează produși de piroliză volatili, metodă recomandată uneori în vederea obținerii unor compuși vinilici substituiți greu de obținut pe alte căi³⁵⁹. Natura și distribuția produșilor de piroliză interesează în mod deosebit pentru stabilirea structurii polimerilor. Cuplarea pirolizei cu gaz-cromatografia permite determinarea calitativă și cantitativă a acestor produși.

Prima comunicare privind studierea rășinilor schimbătoare de ioni prin piroliză cuplată cu cromatografia gazoasă este considerată cea a lui Carпов și Hagen³⁶⁰, deși anterior acestora s-au mai publicat unele lucrări privind cercetarea altor polimeri prin această metodă³⁶¹⁻³⁶⁶.

Carpov și Hagen au demonstrat că anumite rășini schimbătoare de ioni pot fi astfel identificate, dar pirogramele publicate de ei conțin doar produsele de piroliză cele mai volatile, cum ar fi în cazul anioniților cele trei metilamine și metanolul, piroliza nefiind condusă pînă la temperaturi suficient de mari, necesare unei degradări mai avansate.

O lucrare valoroasă a fost publicată de Parrish³⁶⁷, care a obținut informații numeroase pe baza pirogramelor în care s-au detectat și monomerii. Rășinile au putut fi caracterizate atât ca structură macromoleculară de bază (polistirenică, acrilică, etc.), ca natură a grupărilor funcționale, cât și ca tip structural (gel, macroporos, izoporos), obținându-se pirograme distincte și reproductibile pentru fiecare tip de rășină. S-au putut identifica rapid rășini necunoscute prin comparare cu o rășină standard, utilizînd pentru determinare o singură granulă. Produșii de piroliză au fost separați și identificați prin compararea timpilor de retenție cu cei ai unor compuși standard (fig.15)

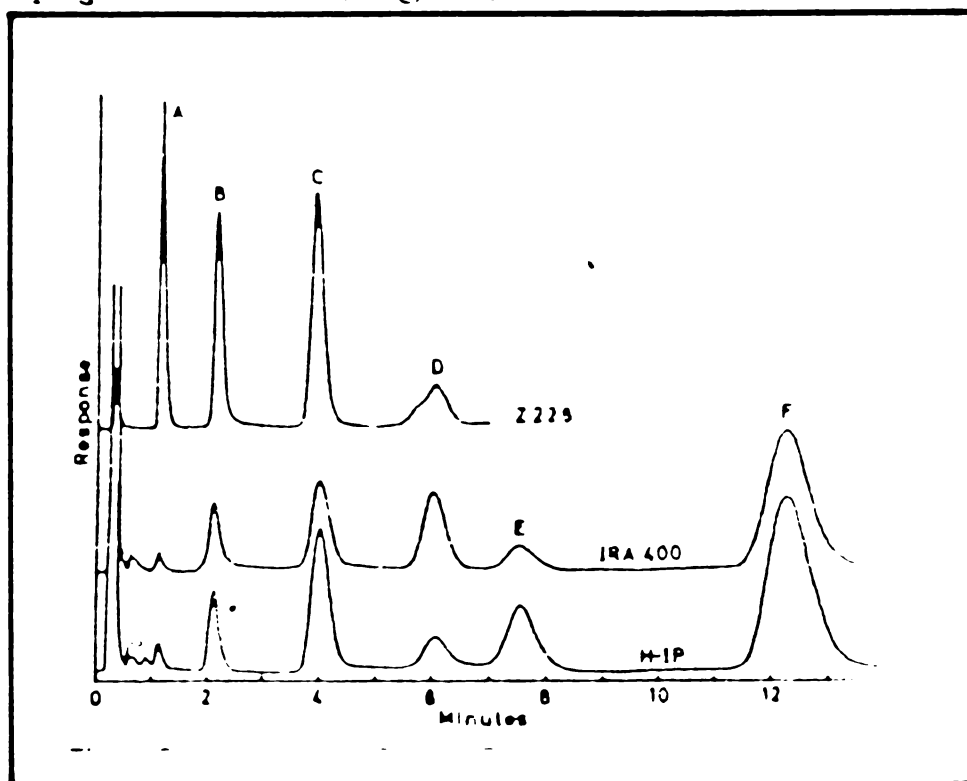


Fig.15. Pirogramele rășinilor Zeo-Karb 225, Amberlite IRA-400 și De-Acidite H-IP (a-benzen, b-toluen, c-xilen și etilbenzen, d-stiren, e-etiltoluen, f-viniltoluen)³⁶⁷.

În cazurile în care condițiile de cromatografiere nu au permis separarea unor produse volatile (ex. clorura de metil și metilaminele în cazul anioniților) prezența acestora a fost pusă în evidență prin spectrometrie de masă.

Piroliza cuplată cu gaz-cromatografie a fost utilizată și în scopul studierii mult-discutatei reticulări prin punți metilenice produse în timpul clormetilării polimerilor stirenici³⁶⁸ precum și în scopul determinării cantitative a gradului de reticulare a unor copolimeri stiren-DVE și a unor ioniți³⁶⁹⁻³⁷².

1.4.4. Metode chimice.

Există mai multe grupări funcționale a căror prezență în polimeri poate fi determinată cantitativ prin metode chimice, metode ce pot fi încadrate în două categorii, după cum urmează.

1. Metode bazate pe determinarea unor elemente specifice (în cazul în care polimerii conțin grupări funcționale incluzând astfel de elemente). În astfel de cazuri este suficientă determinarea cantitativă a elementului specific, gradul de funcționalizare (de substituție) putând fi calculat cu precizie pe această bază. Tabela 3 indică câteva exemple în acest sens.

Tabela 3. Exemple de polimeri în care gradul de funcționalizare poate fi determinat pe baza dozării unui element specific.

Polimerul funcționalizat	Grupe funcționale	Element specific	Lit.
Polimeri și copolimeri clormetilați	-CH ₂ Cl	Cl	373
Polistiren conținând resturi de acid boric	-B(OH) ₂	B	374
Tioli sau sulfuri polimerice	-SH (Me)	S	375
Co(polistiren-DVB)-AlCl ₃	-AlCl ₃	Al	376

2. Metode chimice bazate pe reacțiile grupelor funcționale - aplicabile când grupările funcționale reacționează cu ușurință și când toate pozițiile reactive din polimeri sînt ușor accesibile pentru reactivii din soluție, cum ar fi de ex. grupările funcționale ale rășinilor schimbătoare de ioni. În tabela 4 sînt indicate câteva astfel de exemple.

Tabela 4. Grupări funcționale grefate pe polimeri care pot fi determinate prin reacții chimice specifice.

Gruparea funcțională	Metoda recomandată	Literatura
-SO ₃ H; -COOH	titrare acido-bazică	144
-N ⁺ R ₃ OH ⁻ ; -NH ₂ grupări imidazolice	titrare acido-bazică	144, 377, 378
-OH	acilare	375
grupări esterice sau amidice	saponificare	379

1.5.Privire sistematică asupra metodelor de sinteză a anioniților polistirenici.

Din punct de vedere fundamental în sinteza rășinilor schimbătoare de ioni este implicată relativ puțină chimie organică nouă, chimia organică utilizată în principal constând în transpunerea pe polimeri a unor reacții în general cunoscute³⁸⁰. Această stare de fapt nu trebuie interpretată însă în sensul că sinteza anioniților ar fi o problemă simplă. Cerințele cu totul particulare ce se impun ioniiților moderni, mersul uneori diferit al reacțiilor chimice pe polimeri în general și pe polimeri reticulați în particular^{379,381-386}, precum și necesitatea de a se face numeroase compromisuri pentru a se ajunge la produse corespunzătoare din mai multe puncte de vedere fac ca sinteza ioniiților în general și a anioniților în particular să constituie o problemă deosebit de complexă.

Din punct de vedere sintetic există două căi principale de obținere a anioniților polistirenici, și anume:

-introducerea în rășină a grupărilor ionice sau a altor grupări reactive ce pot fi transformate cu ușurință în grupări ionice direct prin copolimerizare (cu alte cuvinte grupările respective există deja în molecula monomerului stirilic);

-obținerea structurii polimere de bază (matrice) prin (co)polimerizarea stirenului, urmată de grefarea grupărilor ionice prin transformări chimice ulterioare.

1.5.1. Copolimerizarea directă a unor monomeri conținând grupări aminice sau alte grupări reactive ce pot fi transformate în grupări aminice.

Această metodă pare de la prima vedere deosebit de avantajoasă datorită simplității ei, permițând totodată obținerea unor rășini cu structură omogenă, dar presupune existența unor monomeri stirilici care să conțină diferite grupări funcționale³⁸⁷ adecvate scopului.

Astfel, prin copolimerizarea clorurii de vinilbenziltrimetilamoniu cu DVB s-a reușit obținerea directă a unui anionit puternic bazic de tip I³⁸⁸ sub formă de perle (copolimerizare în suspensie) sau sub formă de membrane (copolimerizare în bloc, între două plăci de sticlă). Datorită indisponibilității industriale a monomerului principal, cît și datorită problemelor legate de polimerizarea sa în suspensie, această metodă nu s-a impus, deși implică o singură fază.

Dezavantajele legate de solubilitatea clorurii de vinilbenziltrimetilamoniu în apă (mediul de copolimerizare uzual) sînt evitate prin înlocuirea sa cu clorura de vinilbenzil (4-clormetilstiren). Prin copolimeri-

zarea sa cu DVB se obțin direct copolimeri clormetilați, ce sînt transformați cu ușurință în anioniți prin aminare ulterioară, evitîndu-se și reticularea suplimentară prin reacție Friedel-Crafts. Această variantă a fost cercetată destul de mult în ultimul deceniu³⁸⁹⁻³⁹¹, fiind inclusă și în cadrul unor brevete³⁹²⁻³⁹⁴, dar dificultățile legate de obținerea rentabilă a clorurii de vinilbenzil³⁹⁵⁻³⁹⁷ fac ca ea să nu fie competitivă cu procedeele actuale, în ciuda avantajelor pe care le oferă.

1.5.2. Transformarea chimică a copolimerilor reticulați ai stirenului.

1.5.2.1. Rețele polistirenice adecvate obținerii anioniților prin transformări chimice^{111,113,394,398-401}.

Deși în principiu orice rețea polistirenică poate fi supusă transformărilor chimice, considerente de ordin practic au dus la elaborarea unor rețele cu structuri diferite, care să corespundă cît mai bine unui anumit domeniu de utilizare.

Fără a intra în detalii, domeniul fiind foarte vast și tratat pe larg în literatură, în funcție de condițiile de formare a rețelei tridimensionale matricile polistirenice pot fi împărțite în următoarele tipuri principale:

A. Copolimeri stiren-DVB standard, cu structură gel, obținuți prin copolimerizarea în suspensie a stirenului cu DVB fără alte adaosuri, constituind baza unei întregi game de anioniți utilizați în prezent atît la scară de laborator, cît și în industrie.

B. Copolimeri stiren-DVB modificați, incluzînd următoarele variante:
-copolimeri cu rețele întrepătrunse (intermesh), obținuți prin gonflarea unui copolimer stiren-DVB gel într-un amestec de stiren și DVB, urmată de o nouă copolimerizare; astfel în interiorul rețelei inițiale a copolimerului gel se formează o nouă rețea tridimensională, acest rețele întrepătrunse conferind copolimerilor proprietăți diferite de cele ale unui gel standard (densitate mai mare, capacitate de umflare în solvenți mai mică, etc)

-copolimeri obținuți în prezența unor agenți inerti adăugați amestecului de monomeri înainte de copolimerizare, care se extrag ulterior prin procedee adecvate; în funcție de agenții inerti utilizați se pot obține produse cu caracteristici foarte diferite, inclusiv copolimeri macroporoși.

C. Copolimeri macroreticulari (macronet), obținuți prin copolimerizarea stirenului cu alți agenți reticulănți, esențial diferiți de DVB (substanțe divinilice cu moleculă mare, distanța dintre cele două grupări vi-

nilice depășind cu mult lungimea totală a moleculei de DVB); aceste rețele sînt mai afinate, permițînd accesul unor ioni (molecule) mari în interiorul lor.

D. Rețele polistirenice izoporoase, obținute prin reticularea controlată, prin punți metilenice, a lanțurilor polistirenice în timpul reacției de clormetilare sau prin reticularea Friedel-Crafts a copolimerilor stirenului cu 4-clormetilstirenul.

E. Rețele macroreticular-izoporoase (macronet-izoporous), constînd din combinarea celor două tipuri prezentate anterior, obținute prin reticularea lanțurilor de polistiren liniar printr-o reacție Friedel-Crafts cu compuși cu moleculă mare, bis-clometilați (ex. 4,4'-bis-clormetildifenil, 4,4'-bis-clometildifenileter, 4,4'-bis-clometildifenilmetan, 1,4 bis-clormetilbenzen, etc).

1.5.2.2. Nitrarea copolimerilor și reducerea copolimerilor nitrați.

Nitrarea polistirenului a fost descrisă încă de mult timp⁴⁰², studiul ei fiind aprofundat ulterior^{403,404}, comunicîndu-se totodată și rezultate asupra reducerii nitropolistirenului⁴⁰³.

Această cale a constituit și prima metodă de sinteză a anioniților polistirenici, brevetată de D'Alelio⁹⁸. Nitrarea a fost efectuată cu HNO_3 , HNO_3 fum. sau amestec sulfonitric, iar reducerea cu hidrogen în stare născîndă. Produsul conținea grupări aminice primare legate direct la nucleele aromatice, anionitul avînd deci numai proprietăți slab bazice. Cuaternizînd grupele aminice prin alchilare, D'Alelio a preparat mai tîrziu⁴⁰⁵ și anioniți puternic bazici.

Mai recent acest procedeu a fost recomandat pentru sinteza anioniților poroși slab și puternic bazici^{406,407}, nitrarea efectuîndu-se cu amestec sulfonitric conținînd min. 30 % HNO_3 și max. 20 % H_2O , iar reducerea cu sulfuri, polisulfuri sau ditioniți alcalini, sau cu hidrogen în stare născîndă ($\text{Sn} + \text{HCl}$).

Preocupări în direcția obținerii anioniților polistirenici pe această cale a avut și cercetătorul român D. Costian⁴⁰⁸.

1.5.2.3. Clormetilarea copolimerilor și aminarea copolimerilor clormetilați.

Clormetilarea copolimerilor reticulați ai stirenului, urmată de aminarea produselor clormetilate, revendicată pentru prima dată în brevetele fundamentale ale lui Mc Burney^{100-103,409}, constituie azi principala (dacă nu singura) cale de sinteză a anioniților polistirenici la scară industri-

ală.

Derivații clormetilați ai copolimerilor fiind deosebit de reactivi prin aminare cu diverse amine (amoniac, amine primare, secundare sau terțiare) se pot obține anioniți cu diferite bazicități (grupări aminice primare, secundare, terțiare sau grupări cuaternare de amoniu).

Data fiind importanța practică deosebită a acestei metode, ea a constituit obiectul multor lucrări de cercetare și brevete, fiind perfecționată continuu până în prezent.

1.5.2.3.1. Asupra reacției de clormetilare a compușilor aromatici.

Clormetilarea compușilor aromatici constă în substituirea unui atom de hidrogen din nucleu prin gruparea $-\text{CH}_2\text{Cl}$, fiind o variantă a reacției Friedel-Crafts. Prima comunicare în acest domeniu aparține lui Grassi și Maselli⁴¹⁰, care au reușit să obțină clorură de benzil prin reacția benzenului cu trioximetilenă și HCl în prezența ZnCl_2 , variantă de clormetilare cunoscută în general sub numele impropriu de "metodă Blanc"⁴¹¹. Reactivitatea deosebită a atomului de clor dintr-o grupare clormetilică legată direct de un nucleu aromatic⁴¹² oferă posibilități variate în chimia organică preparativă, cunoștințele acumulate asupra reacției de clormetilare făcând obiectul unor valoroase articole de sinteză⁴¹³⁻⁴¹⁵ sau monografii⁴¹⁶⁻⁴¹⁸.

În seria compușilor aromatici simpli agenții de clormetilare cei mai utilizați sînt formaldehida (sau polimerii ei) și HCl sau monoclorodimetileterul, respectiv α, α' -bis-clordimetileterul. Reacția secundară cea mai posibilă este "alchilarea secundară", respectiv reacția dintre grupările clormetilice deja introduse în nucleu și alte nuclee aromatice, conducînd la formarea unor compuși diarilmetanici, reacție ce poate afecta serios randamentul de obținere a derivaților clormetilați, ducînd pînă la imposibilitatea preparării acestora în cazul compușilor aromatici cu reactivitate mărită (naftalină, anisol, fenoli, polimetilbenzeni, etc.)⁴¹⁸.

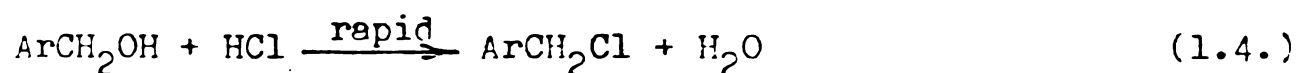
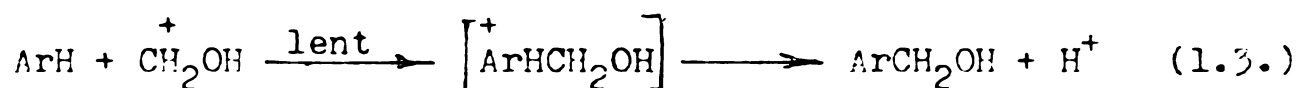
Catalizatorii utilizați în clormetilarea Friedel-Crafts includ atât acizii Lewis ($\text{AlCl}_3, \text{FeCl}_3, \text{ZnCl}_2, \text{SnCl}_4$, etc) cît și acizii protonici ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{HCl}, \text{HSO}_3\text{Cl}, \text{CH}_3\text{COOH}$), fiind aleși în funcție de reactivitatea compusului aromatic. Un catalizator bun este cel care favorizează obținerea derivaților clormetilați, reducînd reacția secundară amintită. Pentru evitarea acesteia uneori se apelează la diluarea masei de reacție cu ajutorul unor solvenți inerți (dioxan, metilal, hidrocarburi alifaticе halogenate, nitrobenzen, sulfură de carbon, eter de petrol, acid acetic glacial, etc.)⁴¹⁸.

În ceea ce privește reactivitatea diferiților compuși aromatici în

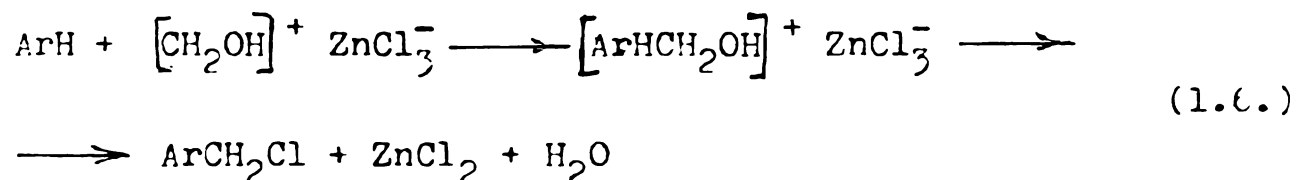
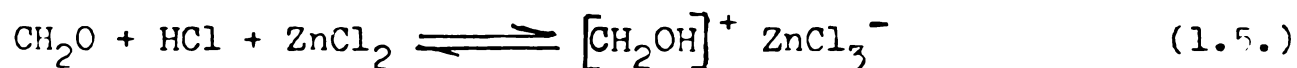
reacția de clormetilare, precum și pozițiile de substituție ale nucleelor aromatice, sînt valabile regulile generale ale substituției electrophile la nucleul aromatic.

La fel ca și în cazul altor reacții Friedel-Crafts, viteza de reacție este mai puțin dependentă de temperatură decît în cazul altor reacții. Nu există un prag minim de temperatură (ca de ex. în cazul sulfonării) sau dacă acesta există, el este situat cu mult sub 0°C^{3e5a}.

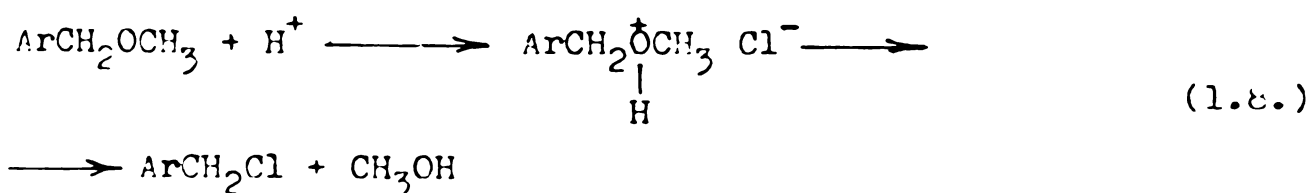
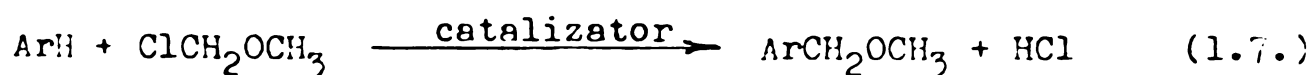
Mecanismul reacției de clormetilare a fost cercetat și discutat pe larg⁴¹⁹⁻⁴²², pentru clormetilarea cu formaldehidă și HCl fiind în prezent acceptat mecanismul propus de Nasarov și Semenovski^{423,424}:



sau în cazul utilizării și a ZnCl₂ drept catalizator:



iar pentru clormetilarea cu clordimetileter cel propus de Hauptmann, Warnecke și Wolf⁴²⁵, mecanism ce implică formarea intermediară a eterului benzil-metilic, constatată deja de Sommelet⁴²⁶, formarea produsului clormetilat datorîndu-se instabilității acestuia în condițiile de reacție, instabilitate dovedită experimental⁴²⁵:



Cele două mecanisme indicate mai sus sînt sprijinite de numeroase date experimentale, fiind în general considerate corecte.

1.5.2.3.2. Particularitățile clormetilării (co)polimerilor stirenului.

În cazul clormetilării polimerilor apar o serie de particularități datorate unor considerente de ordin steric deosebite, situația complicându-se și mai mult datorită heterogenității reacției pe copolimerii reticulați (insolubili).³⁸⁴

Obținerea polistirenului clormetilat liniar^{427,428} impune luarea unor precauții deosebite în vederea evitării reticulărilor prin punți $-CH_2-$, care ar duce la obținerea unui produs insolubil. Se recomandă ca polimerul supus reacției să aibă o masă moleculară mică, precum și diluarea masei de reacție (exces mare de eter clormetilic sau utilizarea altor solvenți inerti).

În cazul copolimerilor reticulați este absolut necesară umflarea lor prealabilă pentru ca reacția să aibă loc; în absența solvenților reacția are loc doar la suprafața polimerilor, motiv din care varianta Blanc dă rezultate foarte slabe. Umflarea cu numai 5 % din volumul inițial al polimerului este suficientă pentru pătrunderea agentului de clormetilare în întreaga masă⁴¹⁴. Un solvent ideal este agentul de clormetilare însuși (eterul clormetilic) în care polistirenul liniar se dizolvă bine, iar copolimerii reticulați se umflă; de asemenea în eterul clormetilic majoritatea catalizatorilor se dizolvă bine, cu formare de complecși. Alți agenți de umflare recomandați în brevete⁴²⁹⁻⁴³¹ sînt solvenți inerti, ca: hidrocarburi alifatiche halogenate, eterul de petrol, sulfura de carbon, nitroparafine, etc.

Catalizatorii recomandați în general sînt acizii Lewis ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $SbCl_5$, etc). Comparîndu-se activitatea catalitică a $ZnCl_2$, $AlCl_3$ și $FeCl_3$, cea mai eficace s-a dovedit a fi $FeCl_3$, ducînd la conversiile cele mai mari, dar în același timp și la o puternică reticulare suplimentară⁴³², activitatea maximă a $FeCl_3$ fiind susținută și într-o serie de brevete. În contradicție cu aceste cunoștințe s-a indicat, pe baza studiului cinetic al clormetilării, activitatea catalizatorilor în ordine inversă ($SnCl_4 > ZnCl_2 > AlCl_3 > FeCl_3$)⁴³³.

Temperatura și durata reacției este dictată de natura catalizatorului, care în anumite domenii de temperatură poate modifica nefavorabil raportul dintre produsul reacției principale și secundare. Astfel, în prezența $ZnCl_2$ sau $SnCl_4$ clormetilarea se poate efectua la punctul de fierbere al eterului clormetilic ($59^\circ C$), în cazul altor catalizatori recomandîndu-se temperaturi mai joase⁴³⁴.

În ceea ce privește mecanismul reacției în cazul (co)polimerilor stirenului se consideră valabil cel propus de Hauptmann și colab.⁴²⁵ (v. p.36) pentru compușii aromatici simplii, deși nu a fost posibilă identifi-

area intermediarului polimer analog eterului benzil-metilic.

Cinetica reacțiilor chimice pe polimeri tridimensionali (insolubili) în general este încă relativ puțin studiată, etapa determinantă de viteză putând fi reacția chimică propriu-zisă sau difuziunea speciilor reactive în interiorul rășinii, viteza de reacție observată putând depinde de mai mulți factori, cum sînt: concentrația reactantului în soluție, viteza de agitare, diametrul particolei de rășină, gradul de reticulare, natura agentului de umflare, temperatura^{383,144}.

Pepper, Paisley și Young¹⁰⁴, studiind cinetica clormetilării copolimerilor stiren-DVB au constatat că dacă copolimerul este umflat în prealabil în eter clormetilic viteza de clormetilare nu este influențată nici de gradul de reticulare a copolimerilor (în intervalul 2-8 % DVB) și nici de dimensiunea perlelor. Rezultatele unor cercetători sovietici^{422a, 433, 435, 436} demonstrează, dimpotrivă, că etapa determinantă de viteză în cazul clormetilării copolimerilor stiren-DVB gel cu grade de reticulare de 2-20 % DVB este difuziunea complexului eter clormetilic-catalizator în faza de rășină, coeficientul efectiv de difuziune depinzînd de diametrul granulelor, de gradul de reticulare și de concentrația catalizatorului în faza lichidă⁴³⁵. Clormetilarea în prezența unui exces de eter clormetilic e de ordinul 0 față de concentrația acestuia, iar perioada cinetică durează doar 10-15 minute, după care viteza efectivă de reacție e controlată de fenomene de difuziune⁴³³.

Clormetilarea copolimerilor stiren-DVB macroporoși^{422a, 437, 438} decurge în general cu viteză mai mare decît cea a copolimerilor cu structură gel, coeficientul efectiv de difuziune al agentului de clormetilare în interiorul lor fiind mult mai mare, iar în cazul unor copolimeri avînd pori de dimensiunea $0,3 \cdot 10^{-3}$ - $3 \cdot 10^{-3}$ cm procesele de difuziune nu mai au caracter limitativ de viteză.

Reticularea suplimentară prin punți $-CH_2-$ joacă un rol deosebit în cazul clormetilării copolimerilor reticulați, putînd influența marcant proprietățile anioniților preparați pe baza lor^{422a, 439}. În general este acceptată ideea că probabilitatea de formare a punților $-CH_2-$ crește o dată cu creșterea gradului de clormetilare^{321, 439}, deși cercetări mai noi⁴⁴⁰ încearcă să dovedească faptul că reticularea începe deja în stadiile inițiale ale reacției.

Cercetîndu-se reacția Friedel-Crafts inter-lanțuri în copolimerii stiren-DVB (1-16 %) clormetilați sub acțiunea catalitică a $SnCl_4$ ⁴⁴¹ s-a constatat că reticularea e maximă în cazul produselor cu un grad de clormetilare de 50 % (raport nuclee substituite/nuclee nesubstituite = 1), precum și în cazul unui anumit grad de umflare cu dicloretan a produsilor clormetilați (pentru fiecare produs clormetilat, avînd un anumit grad de reticulare, există o anumită cantitate de dicloretan absorbită la care re-

ticularea decurge mai ușor decât la toate celelalte). De asemenea s-a constatat că această reacție e mai redusă în cazul produselor cu grade de reticulare inițială mai mici. Aceste constatări se explică prin considerente de ordin steric, reticularea având probabilitatea maximă de a se produce în cazul în care distanța dintre o grupare $-CH_2Cl$ și un nucleu aromatic este favorabilă reacției.

Influența marcantă a reticulărilor suplimentare asupra caracteristicilor anioniților obținuți prin aminarea produselor clormetilate cu trimetilamină a fost evidențiată pe baza unei activități experimentale laborioase⁴³⁹, dovedindu-se posibilitatea obținerii unei game de anioniți cu proprietăți diferite pornind de la același copolimer și reciproc, posibilitatea de a produce anioniți cu proprietăți aparent identice, pornind de la copolimeri cu grade de reticulare diferite. Pe această bază experimentală s-a dedus o ecuație algebrică ce corelează capacitatea totală gravimetrică, volumetrică și umiditatea anioniților, a cărei reprezentare grafică delimitează domeniul de proprietăți ale anioniților ce pot fi obținuți pornind de la un singur copolimer, prin modificarea condițiilor de clormetilare (fig.16)⁴³⁹.

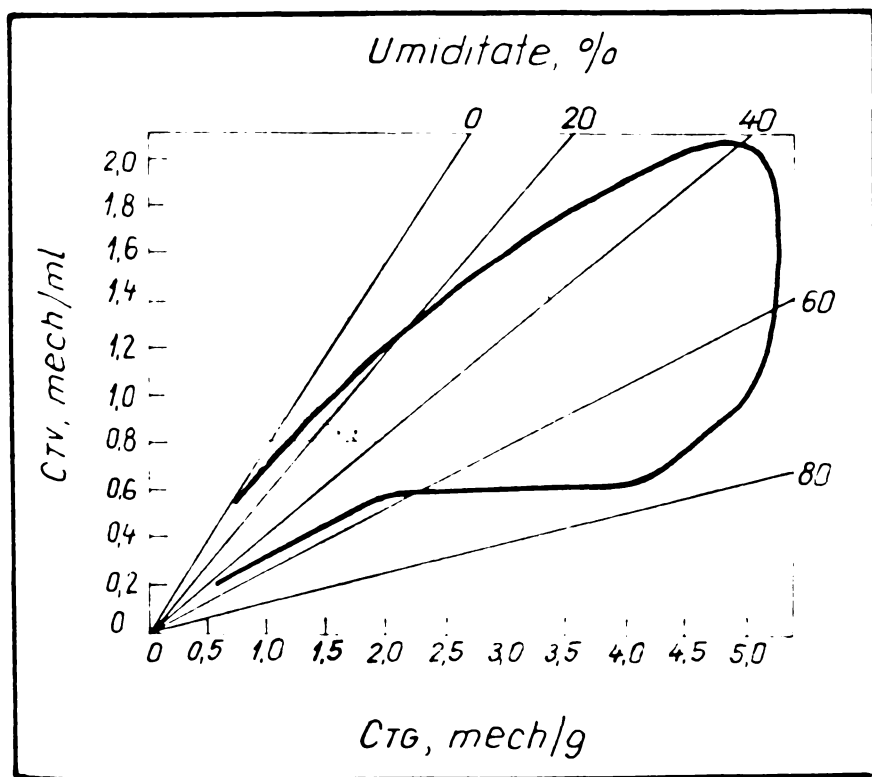


Fig.16. Domeniul de proprietăți acoperit de anioniții ce pot fi obținuți pe baza unui copolimer stiren-2,6-DVB⁴³⁹.

Deși în literatură se menționează condițiile de lucru în care reticularea suplimentară poate fi redusă sau favorizată^{422a,425}, exploatarea ei favorabilă este încă empirică și dificil de controlat datorită numărului mare de variabile care o influențează (grad de reticulare inițial, timp și temperatură de reacție, natura și cantitatea catalizatorului, puritatea și cantitatea eterului clormetilic, prezența eventuală a altor solvenți, etc.), astfel încât necesitatea de a produce anioniți cu proprietăți perfect reproductibile impune fabricanților o mare responsabilitate.

Observațiile de mai sus pot fi generalizate, interacțiunile intra-

polimere fiind mai degrabă o regulă decât o excepție³⁸⁶. Mai mult, comunicările din literatură privind aceleași grupări funcționale grefate pe polimeri diferiți trebuie evaluate cu atenție, diferențele de comportare putându-se datora faptului că matricea polimeră nu este un partener inactiv ("silent") față de gruparea funcțională, putând interveni în multe transformări chimice ale grupărilor pe care le poartă³⁸⁶.

1.5.2.3.3. Variante de clormetilare a copolimerilor stiren-DVB.

Din multitudinea de variante de clormetilare recomandate pentru compușii aromatici și heteroaromatici în general⁴¹⁵⁻⁴¹⁸, în cazul clormetilării copolimerilor stiren-DVB s-au cercetat în special următoarele:

-metoda Blanc⁴¹¹ de clormetilare cu formaldehidă, HCl gazos și $ZnCl_2$ ^{442,443}; deși relativ simplu, acest procedeu nu s-a extins datorită gradelor de clormetilare mici (50-60 %) ^{422a}, necesitând și existența unor instalații foarte rezistente la coroziune;

-clormetilarea cu eter clormetilic sub acțiunea catalitică a acizilor Lewis, descrisă pentru prima dată în brevetele fundamentale ale lui Mc Burney^{100-103,409} și care reprezintă și azi cu siguranță principalul procedeu aplicat industrial^{414,422a};

-clormetilarea cu amestec de eter clormetilic și acetali; deși s-a arătat că prezența metilalului în agentul de clormetilare are o acțiune perturbantă, necesitând adăugarea unei cantități mărite de catalizator⁴²⁷, s-a brevetat și clormetilarea scheletelor de schimbători de ioni cu un amestec de eter clormetilic și acetali⁴⁴⁴, aceștia din urmă adăugați în proporții de 10-40 % față de copolimeri. În exemplele din brevete metoda este aplicată pe copolimeri cu grade de reticulare mici (max. 4 % DVB), care se clormetilează mai ușor, dar nu s-a extins datorită faptului că în cazul copolimerilor cu reticulare normală (cca. 8 % DVB) gradul de clormetilare este redus;

-clormetilarea cu formaldehidă, metilal și $AlCl_3$ ⁴²⁹; formaldehida se introduce sub formă de paraformaldehidă sau trioxan, iar $AlCl_3$ reprezintă în același timp sursa de clor și catalizatorul; intermediar se formează probabil eter clormetilic;

-clormetilarea cu formaldehidă, metanol și $AlCl_3$ ⁴³⁰, asemănătoare cu precedenta, în care s-a înlocuit metilalul cu metanolul mai ieftin și implicând aceeași intermediari;

-clormetilarea cu formaldehidă, acid clorsulfonic și metanol^{431,445,446}, implicând ca intermediar tot eterul clormetilic, catalizatorul fiind în acest caz H_2SO_4 ;

-clormetilarea cu metilal și acid clorsulfonic^{445,447,447a,448}.

Deși, după cum s-a amintit, principalul procedeu de clormetilare a copolimerilor stiren-DVB aplicat industrial este cel care utilizează eter clormetilic, în numeroase lucrări de cercetare comunicate în ultimii 5-6 ani se apelează la ultimul procedeu descris mai sus, acesta asigurând converșii bune și neimplicând eterul clormetilic, volatil (p.f. 59°C), deosebit de toxic (cancerigen)^{449,450} și coroziv.

1.5.2.3.4. Aminarea copolimerilor stiren-DVB clormetilați.

Transformarea copolimerilor clormetilați în anioniți are la bază metoda clasică de obținere a aminelor prin alchilare cu derivați halogenați (Hoffmann, Mensutkin)⁴⁵¹ într-o reacție de substituție nucleofilă la atomul de carbon saturat, reacția fiind mult ușurată în cazul compușilor aromatici clormetilați la nucleu datorită stabilizării prin conjugare a carbocationului benzilic⁴¹². În reacție, descrisă pentru prima dată în brevetele lui Mc Burney^{100-103,409}, se poate utiliza o gamă largă de amine (amoniac, amine primare, secundare, terțiare, aminoalcooli, diamine, poliamine, amine optic active⁴⁵⁴, aminotioalcooli, baze piridinice, etc), proprietățile anioniților obținuți variind corespunzător. De importanță practică deosebită este reacția copolimerilor clormetilați cu trimetilamina¹⁰⁰⁻¹⁰³ (anioniți cu grupări cuaternare de amoniu de tip I), dimetiletanolamina¹⁰⁵ (anioniți cu grupări cuaternare de amoniu de tip II), dimetilamina⁴⁵² (anioniți slab bazici), etilendiamina^{104,455} (anioniți mediu bazici) și piridina⁴⁵³, alte amine conținând grupări alchil mai mari ducând la produse cu o stabilitate mai redusă sau la grade de aminare mici datorită unor împiedecări sterice ale reacției. S-a cercetat de asemeni obținerea unor anioniți puternic bazici de tip mixt, conținând grupări cuaternare de amoniu de tip I și II, prin aminarea parțială, în etape succesive, cu trimetilamină și dimetiletanolamină^{457,458}.

Doar anioniții puternic bazici au grupări funcționale de un singur tip, (grupări cuaternare de amoniu), în cazul anioniților obținuți prin aminare cu amine primare și secundare nefiind posibilă evitarea completă a formării grupărilor aminice terțiare¹⁰⁴, respectiv cuaternare de amoniu⁴⁵², reacție secundară evidentă în cazul dimetilaminei, având efecte negative și asupra căreia se va reveni la locul potrivit.

Aminarea copolimerilor clormetilați decurge cantitativ doar în cazul polimerilor cu grade de reticulare mici (max. 4 %)^{104,422a,439} sau în cazul celor poroși⁴³⁷, în celelalte cazuri capacitatea de schimb ionic determinată experimental situându-se sub cea teoretică, calculată pe baza conținutul de clor.

În vederea reducerii duratei și temperaturii de aminare, precum și a lărgirii gamei de amine utilizabile în această reacție s-a recomandat

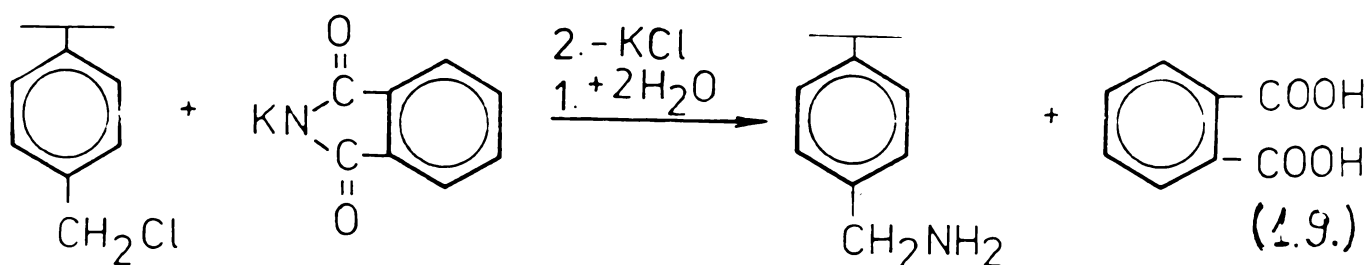
adăugarea iodurii de sodiu⁴⁵⁶, ceea ce duce la transformarea (cel puțin parțială) a grupărilor clorometilice în grupări iodmetilice, mai reactive.

În cursul reacției de aminare perlele produsului clorometilat sînt supuse unor puternice tensiuni (presiune osmotică, putînd ajunge pînă la 1000 bari) datorită trecerii lor de la un caracter puternic hidrofob (lanțuri hidrocarbonate halogenate) la un caracter puternic hidrofil (lanțuri hidrocarbonate putînd grupări ionizabile) care pot duce la fisurarea perlelor. În scopul evitării acestui fenomen se apelează uneori la utilizarea unor solvenți, alții decît apa (ex. dimetilformidă⁴⁵⁵, metilal⁴⁵⁹, Diexan⁴⁶¹, etc).

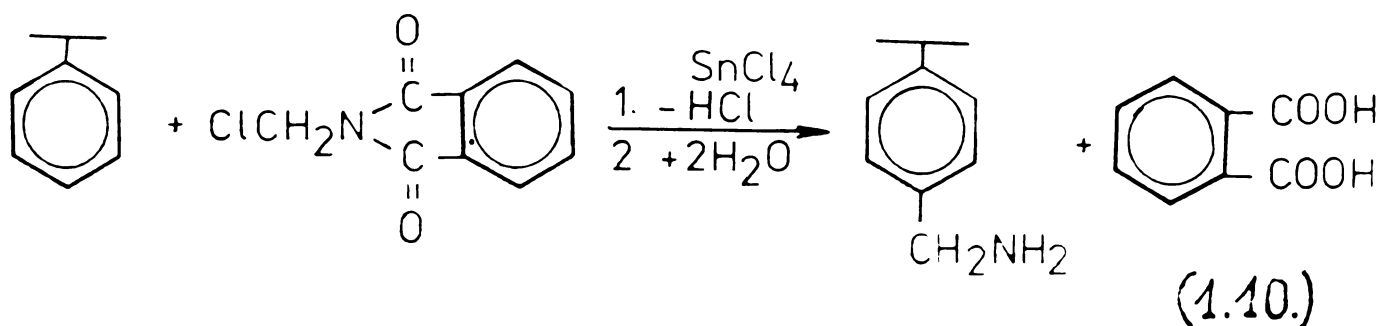
1.5.2.5. Alte transformări chimice ale copolimerilor reticulați ai stirenului.

Fără a se impune deocamdată la scară industrială în principal datorită unor motive de ordin economic, s-au semnalat și alte transformări chimice ale copolimerilor stiren-DVB care conduc la schimbători de anioni. Între acestea merită amintită sinteza Gabriel ce conduce la obținerea aminelor primare pure⁴⁵¹.

În scopul evitării formării grupărilor aminice secundare sau terțiale în cazul reacției derivaților clorometilați cu amoniac s-a propus tratarea lor cu ftalimidă potasică, urmată de saponificare, conducînd doar la grupări aminice primare⁴⁶⁰:



Pentru a se evita complet riscul reticulării suplimentare în timpul clorometilării copolimerilor, precum și utilizarea eterului clorometilic toxic și coroziv s-a recomandat⁴⁶⁰ alchilarea copolimerilor în prezența unor agenți de umflare și a catalizatorilor Friedel-Crafts cu N-(halogenoalchil)-imide (ex. clorometilftalimida) urmată de hidroliză. Se afirmă că se obțin anioniți cu capacități de schimb superioare și cu o bună rezistență mecanică :



Prin alchilare ulterioară se pot obține anioniți cu diferite bazicități, inclusiv cu grupări cuaternare de amoniu.

Brevetele ulterioare ale aceluiași colectiv⁴⁶²⁻⁴⁶⁴ au la bază variante ale principiului descris mai sus, respectiv alchilări cu hidroximetil-ftalimidă sau cu eterii și esterii acesteia.

Obținerea anioniților polistirenici mai e posibilă prin clorurarea în catena laterală a copolimerilor reticulați ai metil-stirenilor substituiți la nucleu (viniltoluen, vinilxileni) și derivaților clormetilați astfel formați cu amine¹⁰⁵. Clorurarea se realizează cu clor în prezența unor catalizatori (P, PCl_3) sau a radiațiilor UV, la temperaturi cuprinse între -10 și $150^{\circ}C$, copolimerii fiind în prealabil umflați în agenți corespunzători. Se afirmă⁴⁶⁵ că derivații clormetilați obținuți prin acest procedeu au o rezistență superioară față de fisurarea ce se poate produce în cursul aminării.

S-a recomandat de asemeni clormetilarea (prin procedeul uzual, cu eter clormetilic) urmată de clorurarea în catenă a copolimerilor reticulați ai viniltoluenului și aminarea derivaților bis-clormetilați obținuți pe această cale^{465a}. Pentru ca clorurarea să aibe loc exclusiv în catenă este necesară în prealabil îndepărtarea completă din produse a catalizatorilor Friedel-Crafts utilizați la clormetilare, umflarea produselor în solvenți inerti (mono- sau diclorbenzen), utilizarea unor catalizatori (PCl_3) și a radiațiilor UV. Existența a cca. 1,5 grupări $-CH_2Cl$ /nucleu aromatic (imposibil de introdus doar prin clormetilarea cu eter clormetilic) duce la obținerea prin aminare a unor anioniți cu capacități de schimb ionic cu 30-40 % mai mare decât a celor obținuți prin procedee clasice.

În afara metodelor descrise, în literatură sînt menționate și alte transformări chimice, inclusiv de modificare a grupărilor funcționale ale unor anioniți, care conduc tot la rășini anionice, a căror importanță practică este minoră și asupra cărora nu mai insistăm.

1.6. Stabilitatea chimică și termică a anioniților polistirenici.

În vederea utilizării practice a schimbătorilor de ioni, precum și în vederea comparării din punct de vedere economic a altor procese cu cele de schimb ionic, de primă importanță este stabilitatea chimică și termică a ioniților⁴⁶⁶.

În general procesele de distrucție a schimbătorilor de ioni se pot încadra în trei tipuri limită⁴⁶⁷:

a)degradarea punților de reticulare a polimerului de bază,avînd în prima etapă ca efect o creștere a capacității de umflare a ionitului,iar în ultima etapă - solubilizarea sa în mediul de reacție;

b)modificarea chimică a unor grupe ce nu intervin în reticulare și nu au capacitate de schimb ionic;

c)degradarea grupelor funcționale ionogene.

În timp ce cationiții polistirenici au o bună stabilitate chimică și termică²⁵⁹,putînd fi utilizați timp îndelungat chiar la temperaturi de 120°C,nu același lucru se poate afirma și despre anioniți²⁶⁰. Anioniții puternic bazici pot fi utilizați la temperaturi de max.60°C în forma OH⁻ și max.80°C în forma Cl⁻,în timp ce anioniții slab bazici au o stabilitate mai ridicată,suportînd bine temperaturi de 80-90°C. Această diferență de comportare este explicabilă,avînd în vedere faptul că anioniții puternic bazici conțin grupe cuaternare de amoniu,care în mediu bazic suferă ușor degradarea Hoffmann⁴⁶⁸.Aceasta a fost studiată de altfel pe o serie de compuși cu formula generală $[R_xN^+(CH_3)_3]X^-$, $R_x = -CH_3; -C_2H_5; -C_3H_7; -CH_2-C_6H_5; -CH_2-C_6H_4Cl; -C_6H_5$ luați în considerare ca modele simple pentru anioniții polimeri⁴⁶⁹,constatîndu-se o scădere a stabilității pe măsura înlocuirii lui R_x în ordinea: $-CH_3 > -C_3H_7 > -C_2H_5$;cînd R_x este un radical benzilic,stabilitatea scade în ordinea:benzil > clorbenzil > xilil.

Pentru a se putea face prognoze asupra comportării anioniților la diferite temperaturi sau în diferite medii s-au pus la punct teste rapide de degradare în medii alcaline,acide,oxidante,etc.⁴⁷⁰⁻⁴⁷⁸,degradarea urmărindu-se prin variația capacității de schimb ionic,a umidității (capacității de umflare),cît și prin spectroscopie IR.Un vast articol de sinteză asupra stabilității termice a anioniților a fost publicat de Tulpov și Polianski²⁶⁰.

x

x

x

2. CONTRIBUȚII ORIGINALE LA STUDIUL SINTEZEI ANIONIȚILOR SLAB BAZICI POLISTIRENICI.

2.1. Noi observații asupra sintezei și caracterizării clordimetileterului.

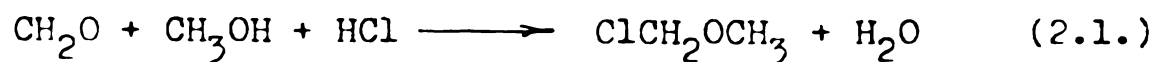
Avînd în vedere importanța deosebită a clordimetileterului (mai departe CME) pentru obținerea anioniților polistirenici, în cadrul capitoului de față se abordează unele aspecte de interes practic și teoretic ale sintezei și caracterizării sale.

2.1.1. Stadiul actual al problemei.

A. Metode de obținere cunoscute.

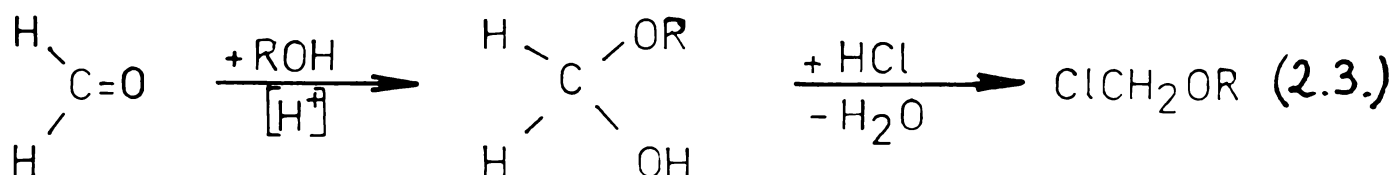
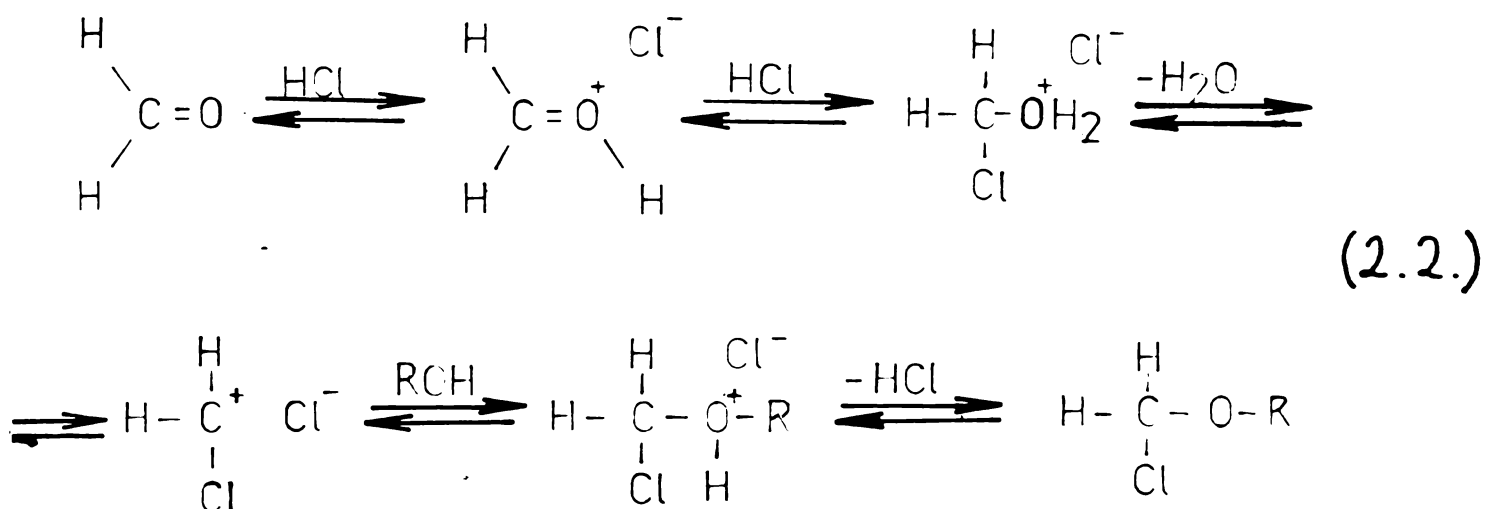
Pentru prepararea CME, ca și a altor α -halogenoeteri, pot fi luate în discuție următoarele căi de sinteză:

1. Hidroclorurare, cu HCl anhidru, a unor amestecuri echimoleculare de alcooli și aldehide (în cazul CME reacție HCl cu CH_2O și CH_3OH):

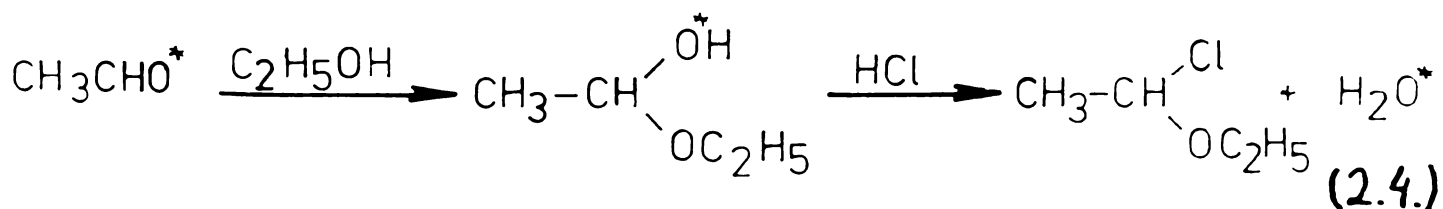


Reacția, descoperită de Würtz și Frapolli⁴⁷⁹ în 1888, a fost propusă de Henry⁴⁸⁰ în 1893 pentru sinteza eterilor α -cloralchilici. Inițial formaldehida s-a introdus sub formă de soluție apoasă, Wedekind⁴⁸¹ și Littersheid⁴⁸² propunînd ulterior înlocuirea acesteia cu paraformaldehidă, respectiv trioximetilenă, în vederea reducerii consumului de HCl necesar saturării apei. La terminarea reacției, desfășurată de preferință la temperaturi joase ($-5 - 0^\circ\text{C}$), amestecul se separă în două straturi, cel superior fiind CME, iar cel inferior - o soluție apoasă saturată de HCl (38-42%). În prezent această metodă este cea mai răspîndită pentru prepararea CME, fiind cunoscută în literatură sub denumirea de "metoda Henry-Littersheid".

Din cele două mecanisme propuse pentru reacție^{483,484}: (2.2.) și (2.3.):



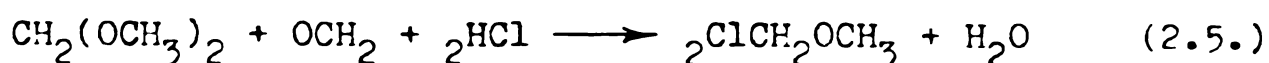
a fost confirmat pe cale experimentală cel de-al doilea, utilizându-se o aldehydă cu oxigen marcat⁴⁸⁵. În final aceste din urmă se găsește în apă, indicând substituția cu clor a hidroxilului marcat din semiacetalul intermediar:



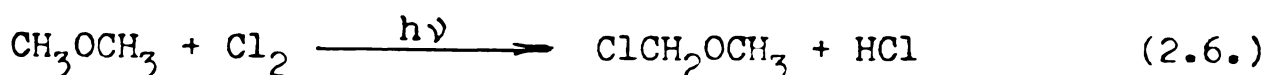
Adăugarea unor substanțe deshidratante ar trebui să stimuleze formarea eterului. S-a recomandat în acest scop utilizarea Na_2SO_4 anh.⁴⁸⁵ sau a CaCl_2 anh.⁴⁸⁶.

O variantă a acestei metode constă în hidroclorurarea cu HCl gazos a unui amestec echimolecular de metilal (dimetoximetan) și formal-

dehidă⁵⁰⁹:



2. Clorurarea directă a dialchileterilor, în cazul de față a dimetileterului:

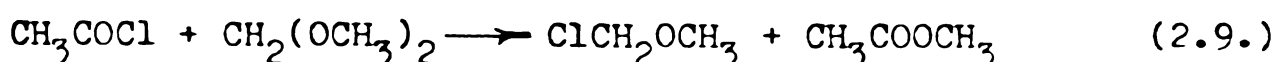
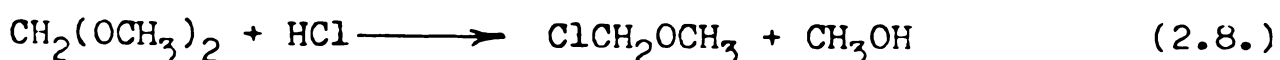


Primele încercări de clorurare a dimetileterului datează din anii 1839-1840⁴⁸⁷, cercetându-se reacția atât în fază gazoasă, cât și în fază lichidă. La conducerea clorurării în fază gazoasă este necesară luarea unor măsuri pentru prevenirea exploziilor. S-a propus în acest sens reglarea vitezei de reacție prin diluarea componentilor cu CO_2 ⁴⁸⁸. Reacția de clorurare nu se oprește la etapa de obținere a CME, între producții secundare cel mai important fiind 1,2 diclordimetileterul. La clorurare în fază lichidă este aproape imposibil să se obțină un singur produs⁴⁸⁹.

Deși comparativ cu metoda Henry-Littersheid clorurarea directă a dimetileterului are o importanță practică redusă pentru producerea CME⁴⁹⁰, în literatură au continuat să apară comunicări ce contribuie la îmbunătățirea ei^{491-493, 516}.

3. Reacția clorurii de acetil cu metilalul, catalizată de metanol.

Deși metanolul reacționează rapid cu CME, descompunându-l la metilal și HCl⁴⁹⁷, recent s-a comunicat o nouă metodă de sinteză a CME pornind de la clorură de acetil și metilal, sub acțiunea catalitică a unor mici cantități de metanol⁴⁹⁴ (prezent de obicei ca impuritate în metilal):

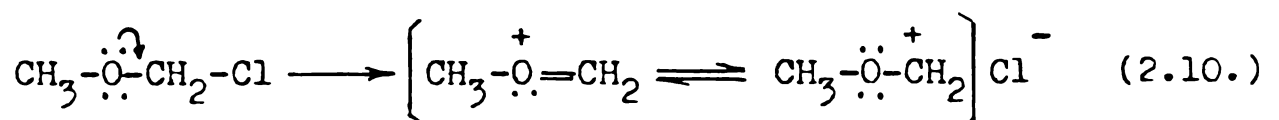


Din reacție rezultă un amestec omogen echimolecular de CME și acetat de metil, nemaifiind necesară separarea fazelor, ca în cazul metodei Henry. Un alt avantaj îl constituie faptul că nu este necesar HCl gazos, precum și faptul că produsul nu conține urme de 1,2 diclorodimetileter, deosebit de toxic^{449,450}, a cărui prezență nu poate fi evitată complet în cazul sintezei CME prin varianta Henry⁴⁹⁴. Dezavantajul principal al acestei metode rezidă în disponibilitatea redusă și prețul ridicat al clorurii de acetyl.

Deși mai există și alte reacții în care se formează și CME, acestea nu prezintă importanță pentru obținerea sa.

B. Comportare chimică generală.

Luând în considerare proprietățile chimice ale CME, acesta poate fi considerat ca un derivat halogenat cu reactivitate mărită. Reactivitatea deosebită a atomului de clor se explică prin prezența a două grupe electronegative diferite (atomul de clor și gruparea metoxi) la același atom de carbon, fapt ce ușurează substituțiile nucleofile la acest atom. Sub influența grupării $\text{CH}_3\text{O}-$ legătura C-Cl este puternic polarizată datorită efectului +E al atomului de oxigen, conducând la scindarea moleculei cu formarea unui cation stabilizat prin conjugare (oxoniu - carboniu)^{495,496}:



Reactivitatea deosebită a CME poate fi exemplificată prin stabilitatea termică redusă și prin viteza de hidroliză (alcooliză) deosebit de mare. Astfel, de exemplu, etanoliza CME decurge de 10^{14} ori mai repede decât cea a clorurii de metil⁴⁹⁷.

În concordanță cu acestea, CME dă reacții de substituție, eliminare, descompunere termică, precum și reacții cu halogeni și cu metale⁴⁹⁸.

C. Acțiune fiziologică și utilizări principale.

Deși în lucrări mai vechi⁴⁹⁸ se atrăgea atenția asupra toxicității α -halogenoeterilor în general, aceasta nu era considerată deosebit de mare, fiind apreciată ca mai redusă decât cea a halogenurilor de acil inferioare. Acumularea unor date noi, ca urmare a cercetărilor stimulate în parte de accidente survenite în industrie⁴⁹⁹, atrag atenția asupra acțiunii cancerigene a CME și în special a 1,2 diclorodimetileterului (BCME)^{449,450}.

Fiind foarte reactiv, CME s-a impus ca intermediar în sinteza organică, utilizare extinsă la scară industrială în special la fabricarea anioniților polistirenici^{143,144,159}.

Pînă în prezent s-au publicat două valoroase lucrări de sinteză asupra α -halogenoeterilor^{496,498}, utilizarea acestora ca intermediari în chimia organică fiind tratată și într-o serie de lucrări ale unui colectiv german⁵⁰⁰⁻⁵⁰².

2.1.2. Incercaări de îmbunătățire a obținerii CME prin metoda Henry-Littersheid.

La Combinatul Chimic Victoria CME se produce industrial prin metoda Henry-Littersheid (ecuația 2.1.), fiind utilizat ca intermediar în fabricarea anioniților. Inexistența HCl de sinteză, respectiv a clorului, pe platformă a condus la producerea HCl gazos necesar sintezei prin desorbție din soluție apoasă (32 %) cu ajutorul H_2SO_4 conc., variantă cu o rentabilitate discutabilă, implicînd transporturi mari inutile procesului (68 % apă în soluția de HCl), un număr mare de utilaje supuse unui sever regim de coroziune, precum și producerea secundară a unei mari cantități de H_2SO_4 rezidual a cărui valorificare integrală pune încă probleme, contribuînd și la poluarea masivă a apelor din zonă. În afară de acestea, capacitatea de producție a CME este limitativă pentru fabricarea anioniților.

În scopul reducerii consumurilor specifice și al măririi capacității de producție s-au efectuat investigații asupra obținerii CME prin metoda Henry, pornind de la materii prime ce diferă între ele prin conținutul inițial de apă, în funcție de proveniența lor. Rezultatele obținute în diferitele situații sînt redată în tabela 5 (sinteză discontinuă). Puritatea CME s-a determinat gaz-cromatografic⁵⁰³, în următoarele condiții: coloană 3 m x ϕ 6 mm, echipată cu 30 % tricrezilfosfat pe Viopor 55/90, temperatura coloanei 90°C, detector de conductivitate termică, gaz purtător hidrogen (100 ml/min), cantitatea injectată 3 μ l. În toate cazurile indicate în tabela 5 concentrația CME obținut s-a situat în intervalul 96-98 % (cîte 5 sinteze efectuate în condiții identice).

Analizînd datele din tabela 5 se poate observa că, deși concentrația produsului este practic aceeași în toate cazurile, există diferențe mari în privința randamentului. De asemenea cantitatea de fază apoasă rezultată ca produs secundar este în toate cazurile mai mare decît cea care ar trebui să rezulte luînd în calcul apa introdusă o dată cu materia primă și apa de reacție. Întrucît concentrația CME este identică și

relativ mare (96-98 %) în toate cazurile, iar randamentele variază invers proporțional cu cantitatea de strat apos rezultat ca subprodus se poate trage o singură concluzie: stratul apos mai conține pe lângă H_2O și HCl fie materii prime nereacționate, fie o anumită cantitate de CME dizolvat. Având în vedere faptul că HCl s-a utilizat în exces suficient de mare (mărirea acestuia peste valoarea de 50 % neinfluențând favorabil procesul), mai probabilă pare ipoteza dizolvării parțiale a CME în stratul apos, fără a fi hidrolizat datorită faptului că hidroliza este o reacție de echilibru, practic inversa reacției de formare⁵⁰⁸, echilibrul fiind deplasat în sensul formării CME prin concentrația ridicată de HCl.

Tabela 5. Rezultatele experimentale obținute la sinteza CME prin metoda Henry-Littersheid aplicată discontinuu, pornind de la diferite materii prime.

Nr.crt.	Materii prime ^{a)}	Raport volumetric fază organică b) fază apoasă	Strat superior (CME brut) ^{c)}	Randament ^{d)}
1.	metanol, formol (40 % CH_2O) + HCl gaz	0,38	26,50	59-60
2.	metanol, para- _e) formaldehidă + HCl gaz	1,75	62	84-85
3.	metanol, formal- dehidă f) + HCl gaz	1,60	60	83-84
4.	metilal, formol (40 % CH_2O) + HCl gaz	1,00	48	77-78

^{a)} raport molar CH_3OH/CH_2O , respectiv $CH_2(OCH_3)_2/CH_2O = 1,05/1$ (practic stoechiometric); HCl gaz 50 % în exces față de necesarul chimic (stoechiometric) + necesarul saturării apei totale (apa introdusă cu materia primă și apa de reacție) până la concentrația de 38 % HCl.

^{b)} raportul volumetric al fazelor obținute la terminarea reacției; valori medii în urma efectuării a cîte 5 sinteze în condiții identice.

^{c)} CME brut rezultat ca strat superior, în % greutate față de greutatea totală a masei de reacție la terminarea acesteia; media a 5 sinteze.

d) randamentul de obținere a CME calculat față de metanol și formaldehidă, respectiv metilal și formaldehidă; domeniul în care s-au încadrat 5 sinteze efectuate în condiții identice.

e) soluție metanolică de formaldehidă obținută prin depolimerizarea alcalină a paraformaldehidei în metanol, conținând 2 % H₂O.

f) soluție metanolică de formaldehidă obținută prin absorbția formaldehidei în metanol, conținând 5 % H₂O.

În literatura referitoare la α -halogenoeteri^{496,498} nu se găsesc informații referitoare la solubilitatea CME în soluții apoase concentrate de HCl, astfel încât a fost necesară determinarea ei experimentală. Rezultatele obținute sînt redată în tabela 6.

Tabela 6. Solubilitatea CME în HCl 38 % la diferite temperaturi.

Solubilitatea CME în HCl 38 %	0°C	10°C	18°C	30°C	35°C
g CME dizolvate în 100 g HCl 38 %	29,16	30,10	29,0	30,0	30,5
ml CME dizolvați în 100 ml HCl 38 %	31,66	32,50	31,80	32,0	32,8

Rezultatele din tabela 6 confirmă ipoteza dizolvării parțiale a CME în stratul apos format ca produs secundar la sinteza sa, indicînd și faptul că în domeniul de temperatură investigat (0-35°C) solubilitatea nu este influențată sensibil de temperatură, micile diferențe situîndu-se în limita erorilor experimentale. Investigarea unui domeniu mai larg de temperatură este ~~seosebit de~~ dificilă și nu prezintă interes deosebit, întrucît realizarea de temperaturi sub 0°C la scară industrială pune anumite probleme, iar peste 35°C tensiunile de vapori ale HCl și CME sînt deosebit de mari.

În vederea îmbunătățirii randamentului de obținere a CME este deci necesară fie reducerea solubilității sale în stratul apos, fie recuperarea sa din acest strat. Adăosul unor substanțe deshidratante (Na₂SO₄, CaCl₂ anhidre) recomandat în literatură^{485,486} nu constituie rezolvarea cea mai economică, cu atît mai mult cu cît condițiile de pe platformă (C.Ch. Victoria) impun recircularea soluției apoase de HCl la faza de generare a HCl gazos prin desorbție sub acțiunea H₂SO₄ conc.

Avînd în vedere cele de mai sus, s-a încercat recuperarea directă a CME dizolvat în stratul apos prin distilare, după separarea celor două faze obținute din sinteză. Distilarea s-a condus pînă la 100°C, aproa-

pe de punctul de fierbere al azeotropului apă-HCl (110°C ; 20,24 % HCl⁵⁰⁴), condiții în care reziduul de distilare a avut următoarea compoziție (determinată gaz-cromatografic): HCl 22 %; H_2O 74,2 %; CH_2O 2,5 %; CH_3OH 1,3 %, dovedind o recuperare aproape integrală a substanțelor organice. Distilatul reprezintă CME recuperat, alături de o anumită cantitate de HCl gazos (necondensabil). Adăugând CME recuperat pe această cale la cantitatea rezultată din sinteză prin variantele prezentate în tabela 5 randamentele se îmbunătățesc considerabil, situându-se în toate cazurile în domeniul 95-97 %, la aceeași puritate a produsului (96-98 %). În vederea recuperării cât mai avansate a tuturor substanțelor utile (CME dizolvat în stratul apos, reziduul de la distilarea acestuia și HCl necondensabil rezultat cu ocazia distilării) se propune fluxul reprezentat schematic în fig.17.

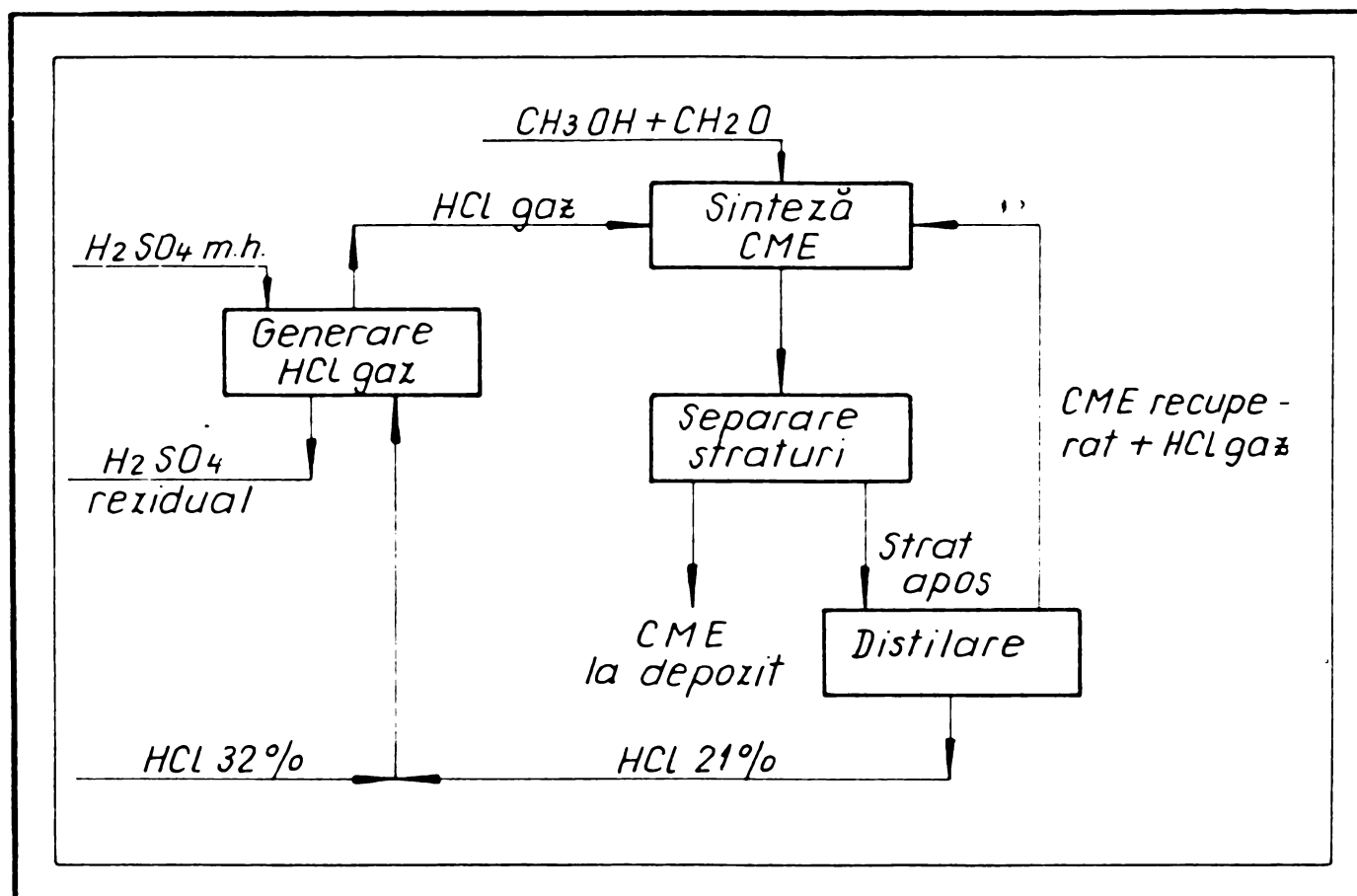


Fig.17.Reprezentare schematică a fluxului de obținere a CME prin metoda Henry-Littersheid,îmbunătățită prin faze de recuperare.

Schema prezentată în fig.17 a fost aplicată pe instalația industrială de fabricare a anioniților în anii 1978-1980,avînd ca efect creșterea capacității de producție cu cca.20 %,concomitent cu realizarea unor importante economii de materii prime (HCl , H_2SO_4 , CH_2O , CH_3OH) și a stat la baza brevetării unui procedeu continuu de fabricare a CME³ avînd ca utilaj principal o singură coloană utilizată atât pentru gene-

rarea HCl gazos (din soluție 32 %,cu ajutorul unei soluții apoase de CaCl_2 45-50% care distruge azeotropul apă-HCl),cît și pentru sinteza CME și distilarea stratului apos în vederea recuperării CME dizolvat (fig.18).

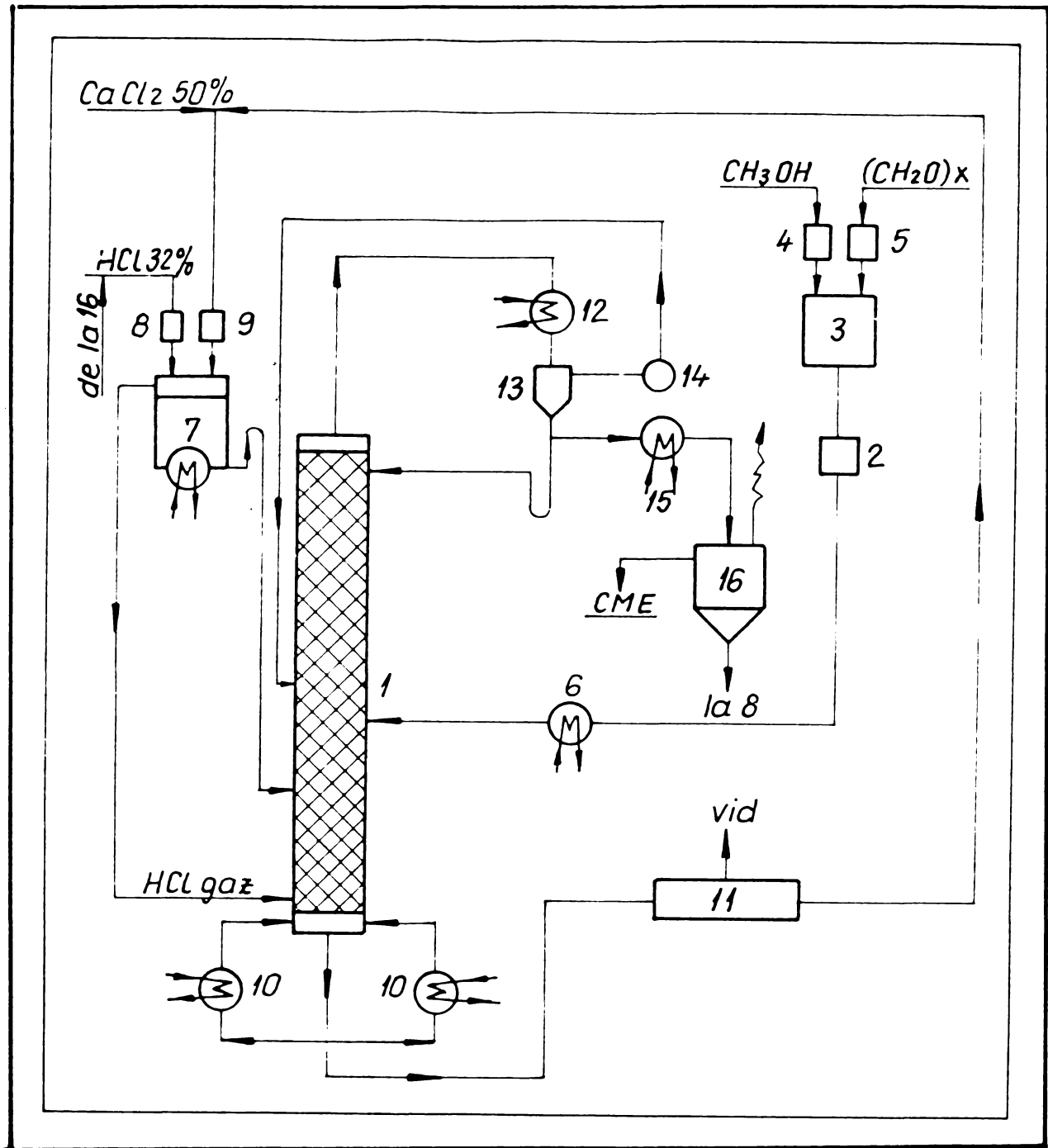


Fig.18.Procedeu continuu de fabricare a CME.Reprezentare schematică³.

1-coloană generare HCl gaz,sinteză CME și distilare;2-dozator soluție metanolică de formaldehidă;3-vas pentru depolimerizarea paraformaldehidei în metanol;4,5-dozatoare de metanol, respectiv paraformaldehidă;6-prefincălzitor soluție metanolică de formaldehidă;7-vas pentru desorbția parțială a HCl;8,9-dozatoare soluție HCl32 %, respectiv CaCl_2 50 %;10-schimbătoare de căldură;11-concentrare soluție CaCl_2 reziduală prin evaporare sub vid în vederea recirculării;12-condensator;13-separator gaz-lichid;14-ventilator;15-răcitor final;16-vas pentru separarea fazelor.

Randamentul de obținere a CME aplicând și distilarea stratului inferior apos este superior celui indicat în unele brevete^{505,509}, puritatea produsului este bună, acesta conținând 1,2 dicloridinetileter (BCME) doar în urme, deși unele lucrări semnalează posibilitatea apariției acestuia ca impuritate determinabilă⁴⁹⁴ (datorită participării la reacție doar a HCl și CH₂O⁵⁰⁶). Gaz-cromatograma (fig.19) și spectrul RMP (fig.20) ale CME atestă prezența BCME în produs doar în urme (CME: singlet de trei protoni la 3,49 ppm, -OCH₃, și singlet de doi protoni la 5,40 ppm, -OCH₂Cl; BCME: un singur singlet de doi protoni la 5,56 ppm, -OCH₂Cl), acesta din urmă fiind în bună concordanță cu spectrele RMP ale CME și BCME descrise în literatură^{449a}. Considerăm că BCME apare în concentrații atât de reduse datorită raportului molar al reactanților judicios ales (foarte mic exces de metanol: CH₃OH/CH₂O = 1,05/1, față de 1/1 raport stoichiometric).

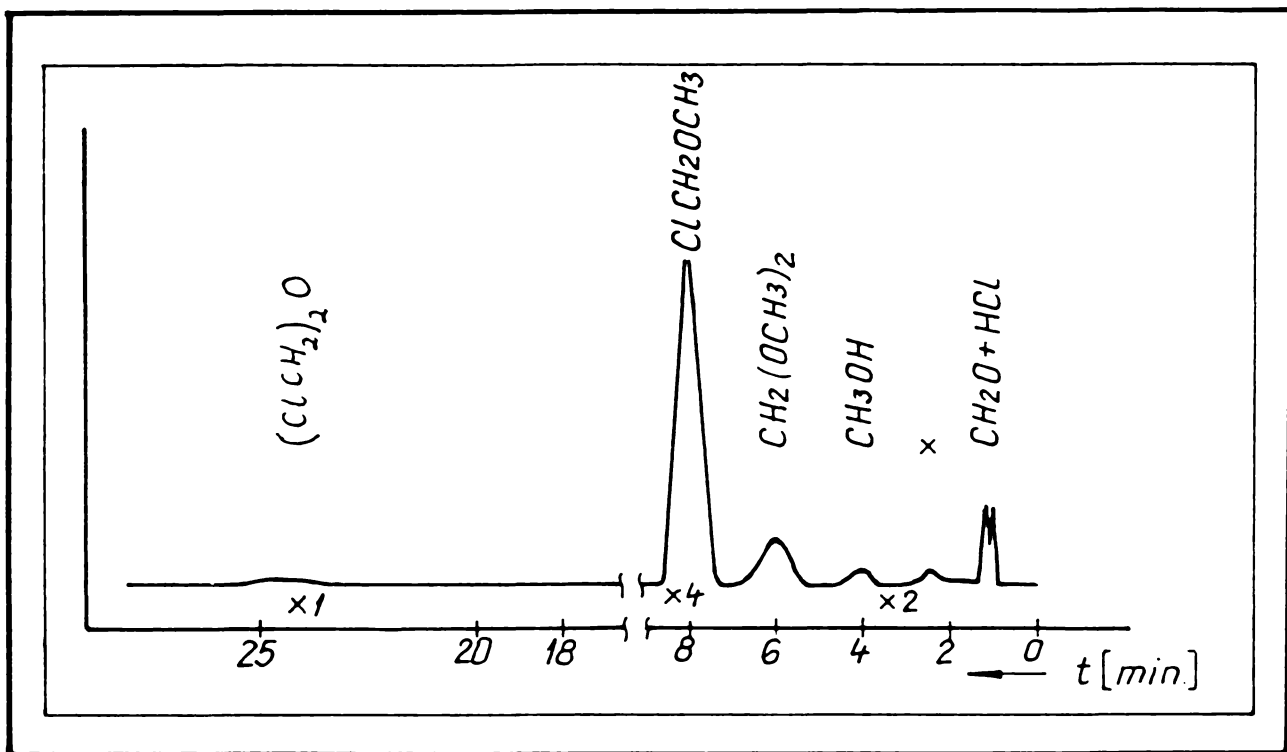


Fig.19. Gaz-cromatogramă tipică a CME înregistrată în condițiile descrise la p.49 (CH₂O + HCl 1,2%; x 0,2%; CH₃OH 0,3%; metilal 1,63 %; ClCH₂OCH₃ 96,67 %).

Spectrul RMP al CME indicat în fig.20 a fost înregistrat în următoarele condiții: aparat Tesla BS 487 C (80 MHz), standard intern tetrametilsilan, solvent CCl₄; temperatură 22°C.

Valorile indicelui de refracție ($n_D^{20} = 1,3978$) și densității ($d_4^{20} = 1,073$) determinate pentru produsul sintetizat concordă bine cu cele indicate în literatură ($n_D^{20} = 1,39737$ ⁴⁹⁸; $d_4^{20} = 1,0728$ ⁵⁰⁷).

Intrucât determinarea concentrației CME pe cale gaz-cromatografică⁵⁰³ nu constituie o metodă suficient de operativă pentru practica industrială a controlului de fază, s-a propus determinarea concentrației

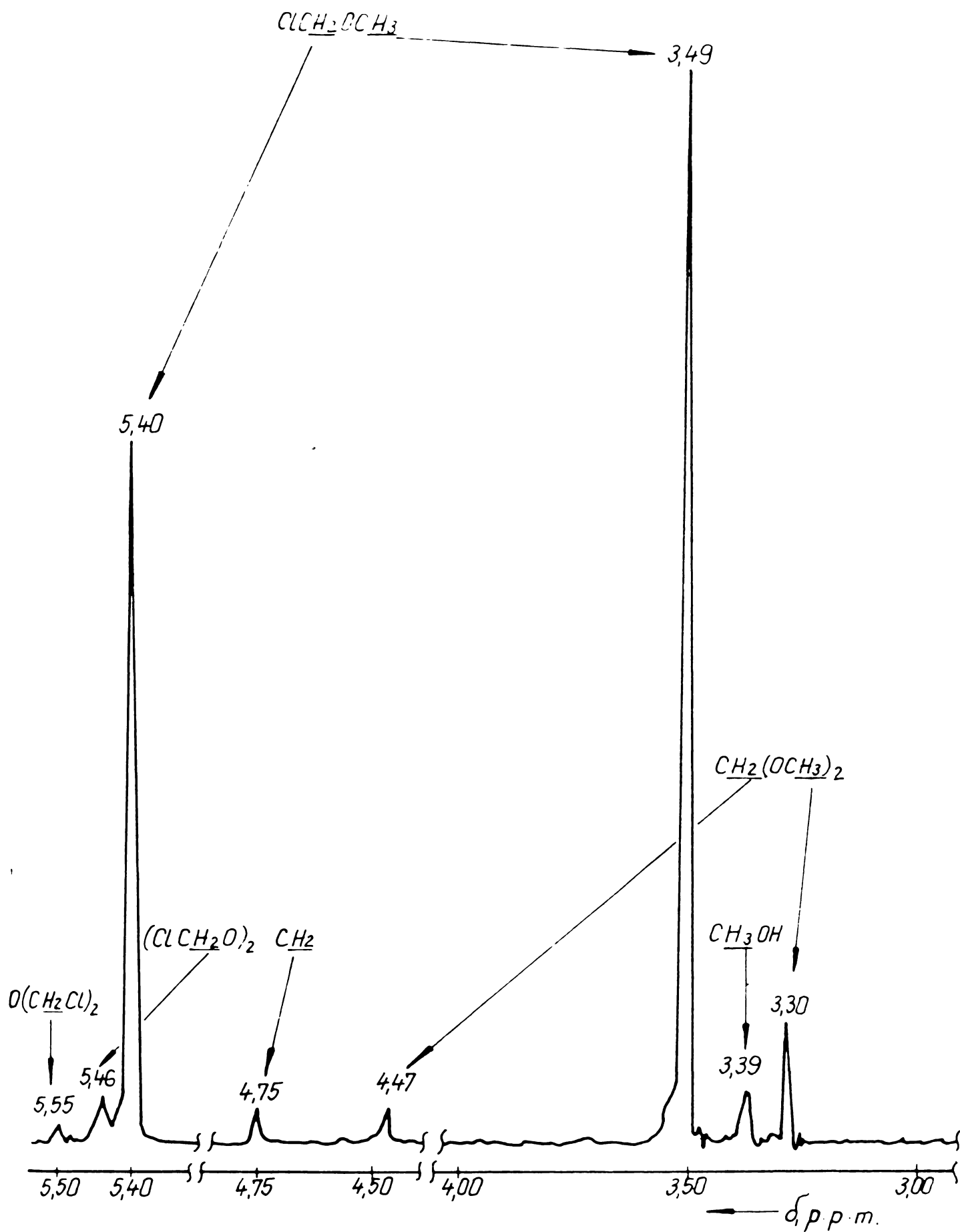


Fig. 20. Spectrul RMP al CME obținut prin metoda Henry - Littersheid (aparatură Tesla BS 487C, 80 MHz, standard intern tetrametilsilan, solvent CCl_4 , $22^\circ C$).

CME pe baza densității sale. În acest scop s-a determinat cu ajutorul unor etaloane analizate gaz-cromatografic variația densității CME cu concentrația (impuritate principală - metilal, fig.21), precum și variației cu temperatura (fig.22), date inexistente în literatură și intrate în practica curentă în cadrul secției de schimbători de ioni de la C.Ch.Victoria.

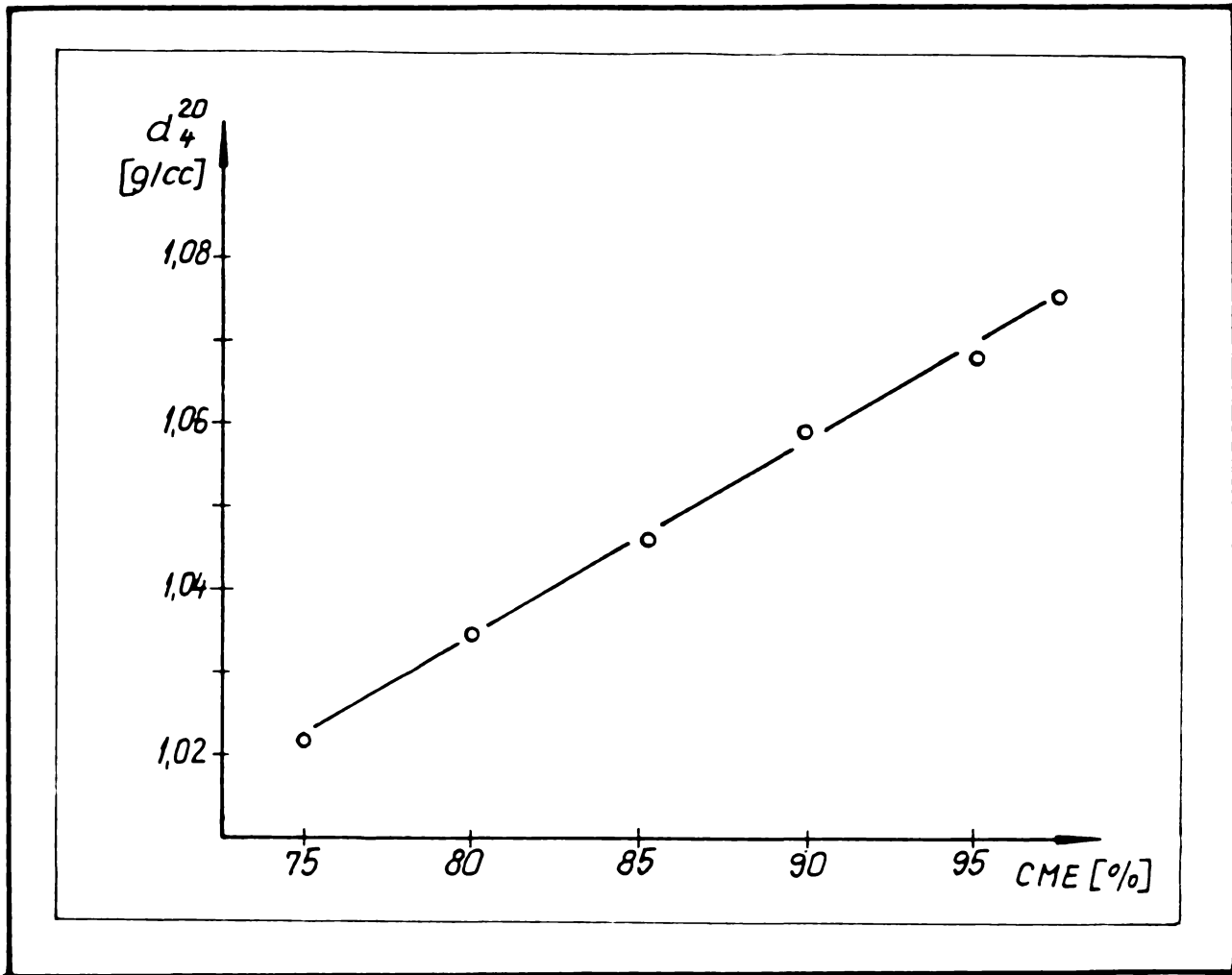


Fig.21. Variația densității (d_4^{20}) CME cu concentrația (impuritate principală - metilal).

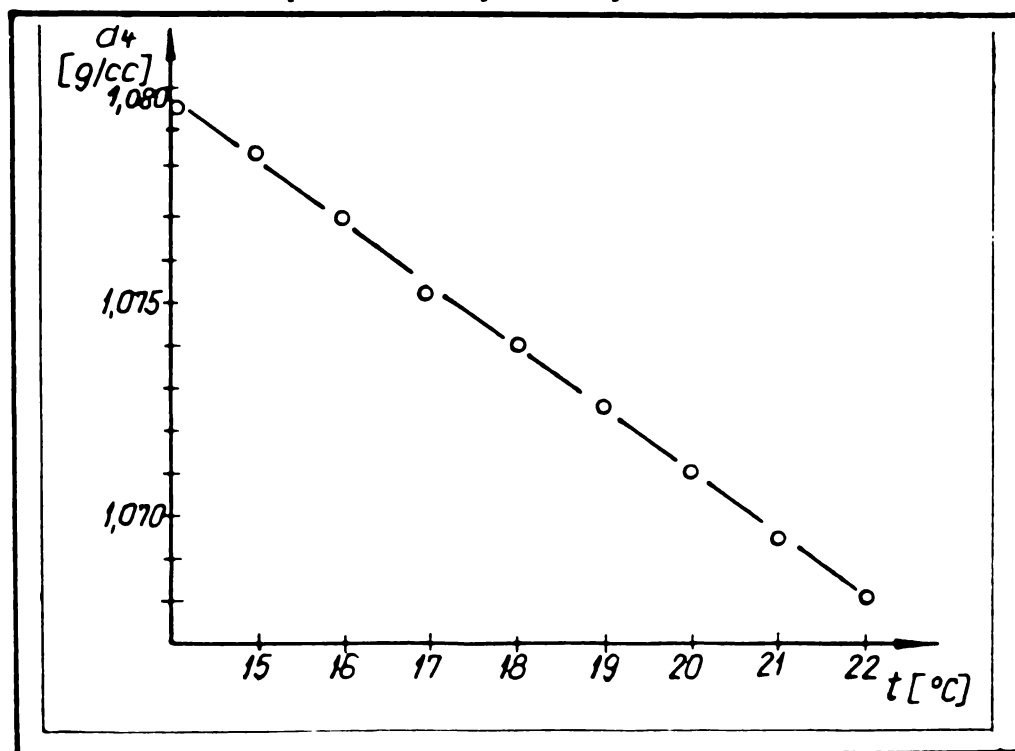


Fig.22. Variația densității CME (95%) cu temperatura.

2.1.3. Comportarea clordimetileterului față de acidul sulfuric concentrat.

Comportarea CME față de acidul sulfuric concentrat interesează întrucât acesta din urmă reprezintă un catalizator potențial al reacției de clormetilare a compuşilor aromatici în general^{416,418}, fiind menționat (ce e drept, foarte rar) și în legătură cu clormetilarea copolimerilor reticulați ai stirenului.

În literatură⁴⁹⁸ se afirmă că "α-halogenoeterii sînt stabili față de acizii minerali tari (dacă concentrația reactanților nucleofili ca apa sau alcoolii, este redusă). Acidul sulfuric concentrat dizolvă α-halogenoeterii, probabil prin protonare".

Din motivele arătate în aliniatul precedent s-a considerat necesar să se verifice aceste afirmații. În acest scop s-a tratat CME cu diferite cantități de H₂SO₄ m.h., după care s-au separat cele două straturi, iar stratul organic (superior) s-a analizat gaz-cromatografic și prin RMP. Rezultatele obținute sînt indicate în tabela 7.

Tabela 7. Rezultatele analizei stratului organic obținut după tratarea CME cu H₂SO₄ m.h.

Nr. crt.	Raport molar CME/H ₂ SO ₄	Compoziția stratului organic, % ^{a)}					n _D ²⁰ /d ₄ ²⁰ b) strat org.
		CH ₂ O+HCl	CH ₃ OH	CH ₂ (OCH ₃) ₂	CME	BCME	
1.	1/0,0	1,05	0,4	2,3	96,15	0,1	$\frac{1,3979}{1,073}$
2.	1/0,5	9,25	0	0,75	55	35	$\frac{1,4235}{1,180}$
3.	1/1,0	9,50	0	0,50	40	50	$\frac{1,4302}{1,241}$
4.	1/1,5	8,60	0	0,2	21,2	70	$\frac{1,4381}{1,280}$
5.	1/2,0	7,90	0	0,0	5,1	87	$\frac{1,4440}{1,310}$

a) compoziția a fost determinată gaz-cromatografic, în condițiile menționate la p.49

b) pentru comparație indicăm indicele de refracție și densitatea substanțelor pure: CME n_D²⁰ = 1,39737⁴⁹⁸, d₄²⁰ = 1,0728⁵⁰⁷; BCME n_D²⁰ = 1,44433⁴⁹⁸, d₄²⁰ = 1,331.

Pentru comparație în fig.23 sînt reprezentate cromatogramele probelor extreme din tabela 7 (fig.23 a: proba 1; fig.23 b: proba 5).

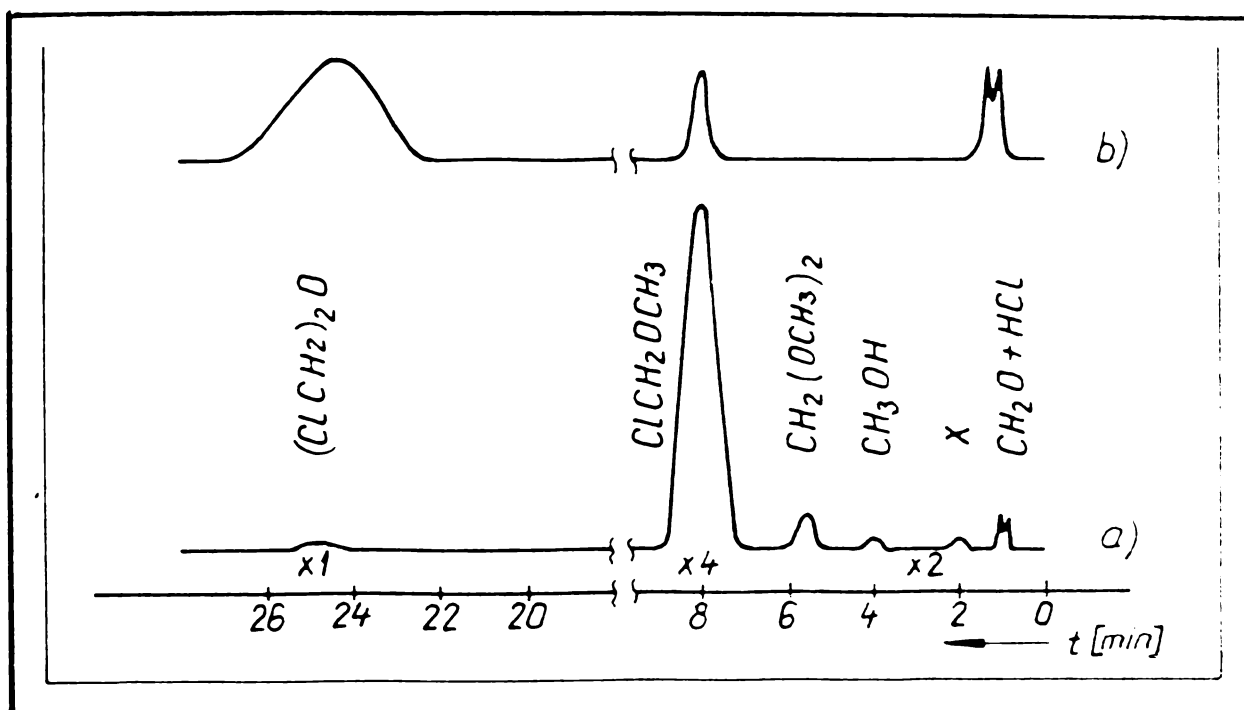
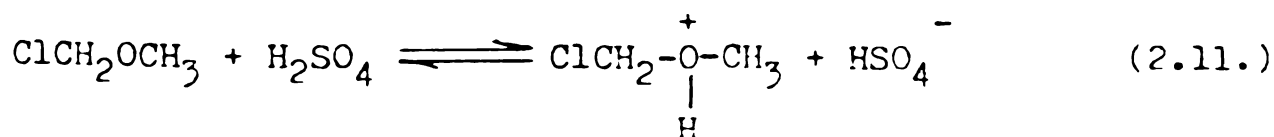


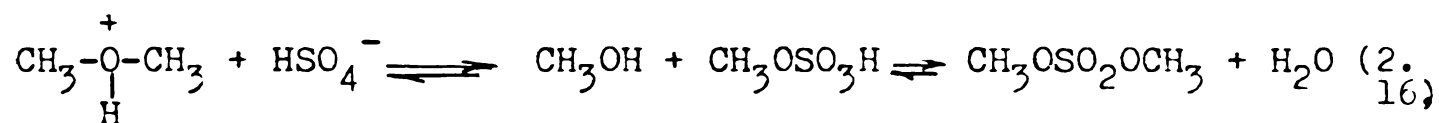
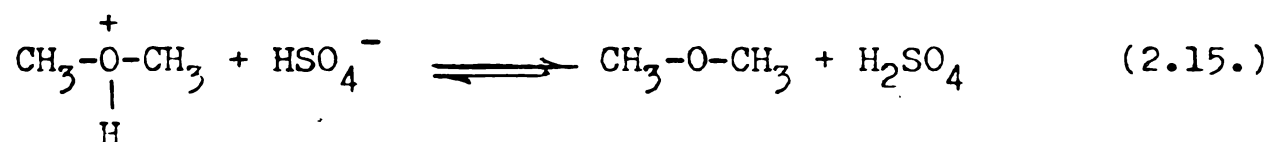
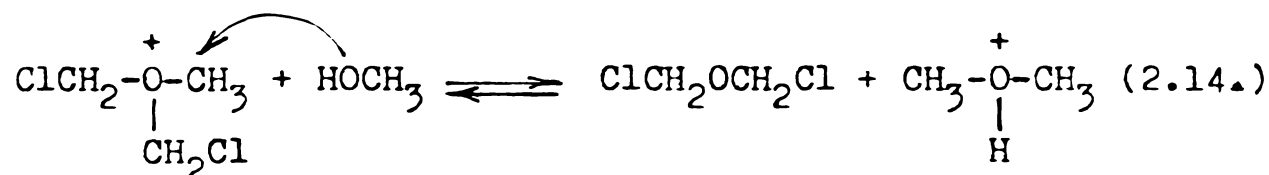
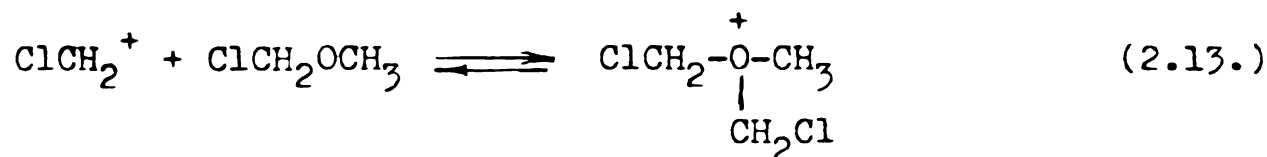
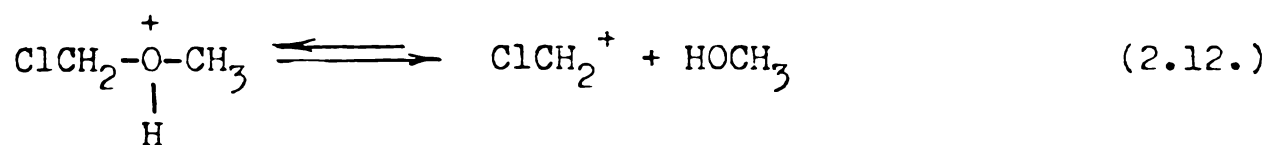
Fig.23. Gaz-cromatogramele stratului superior rezultat în urma tratării CME cu diferite cantități de H₂SO₄ m.h. (a-raport molar CME/H₂SO₄=1/0; b-raport molar CME/H₂SO₄=1/2).

Prezența BCME în diferite cantități în stratul organic după tratarea CME cu H₂SO₄ m.h. este confirmată și de spectrele RMP (fig.20, p.55-CME inițial; fig.24, p.60-raport molar CME/H₂SO₄ = 1/0,5, proba 2 tab.7; fig.25, p.61-raport molar CME/H₂SO₄ = 1/1, proba 3, tab.7; fig.26, p.62-raport molar CME/H₂SO₄ = 1/2, proba 5, tab.7). Rapoartele molare CME/BCME calculate pe baza spectrelor RMP din fig.24-26 (1/0,52; 1/1,3 și 1/8,9 pentru probele 2,3 și respectiv 5 din tabela 7) sînt în bună concordanță cu datele furnizate de analiza gaz-cromatografică (v.tab.7).

Cele constatate dovedesc clar că acidul sulfuric concentrat acționează chimic asupra CME, transformîndu-l în BCME, afirmația mai veche a lui Summers⁴⁹⁸ referitoare la stabilitatea α-halogenoeterilor față de H₂SO₄ concentrat fiind incorectă.

Intrucît gradul de transformare a CME în BCME este influențat de cantitatea de H₂SO₄, respectiv de concentrația acestuia în amestecul de reacție, variînd direct proporțional cu aceasta, pentru explicarea fenomenului se propun următoarele reacții:





Transformarea CME în BCME este deci rezultatul unei sume de echilibre ce sînt deplasate spre dreapta atît prin mărirea concentrației acidului sulfuric din sistem, cît și prin faptul că dimetileterul format (ec. 2.15.), fiind gazos, părăsește sistemul (motiv din care prezența sa nu a putut fi pusă în evidență prin analiză gaz-cromatografică și prin RMP).

Formarea dimetilsulfatului (ec. 2.16.) nu a putut fi evidențiată nici ea, necesitînd probabil concentrații mult mai mari de acid sulfuric.

Aceste rezultate prezintă interes în cazul utilizării acidului sulfuric drept catalizator la clormetilarea copolimerilor stiren-DVB cu CME, contribuind la clarificarea mecanismului acestei reacții.

Formarea BCME nu este lipsită de importanță nici din punct de vedere toxicologic, fiind cunoscute riscurile mărite de îmbolnăviri profesionale în cazul manipulării sale^{449,449a,450,499}.

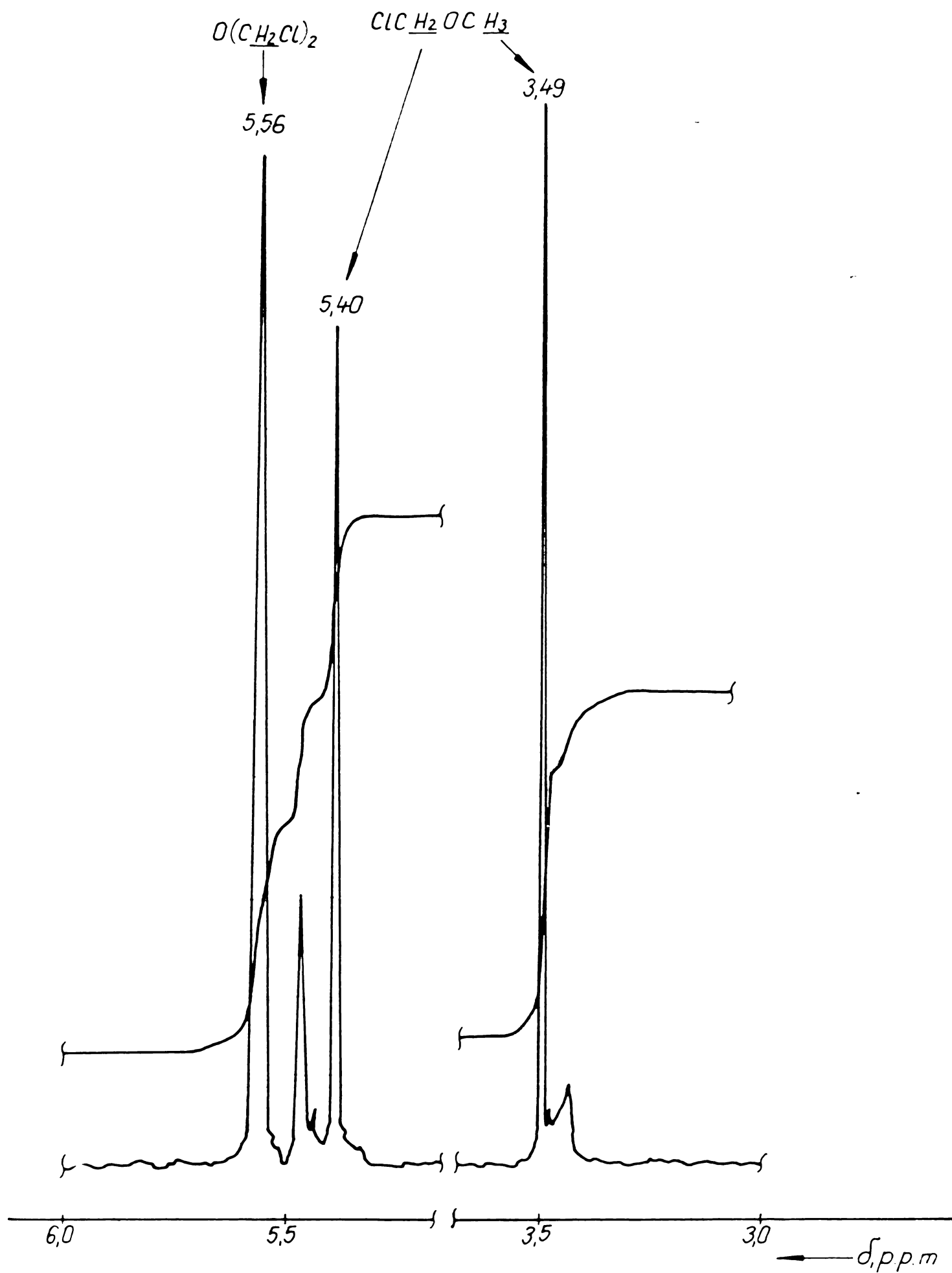


Fig 25a. Spectrul RMP al stratului organic rezultat după
tratarea CME cu H_2SO_4 m.h. (raport molar
 $CME/H_2SO_4 = 1/0,5$; v. și tab 8)

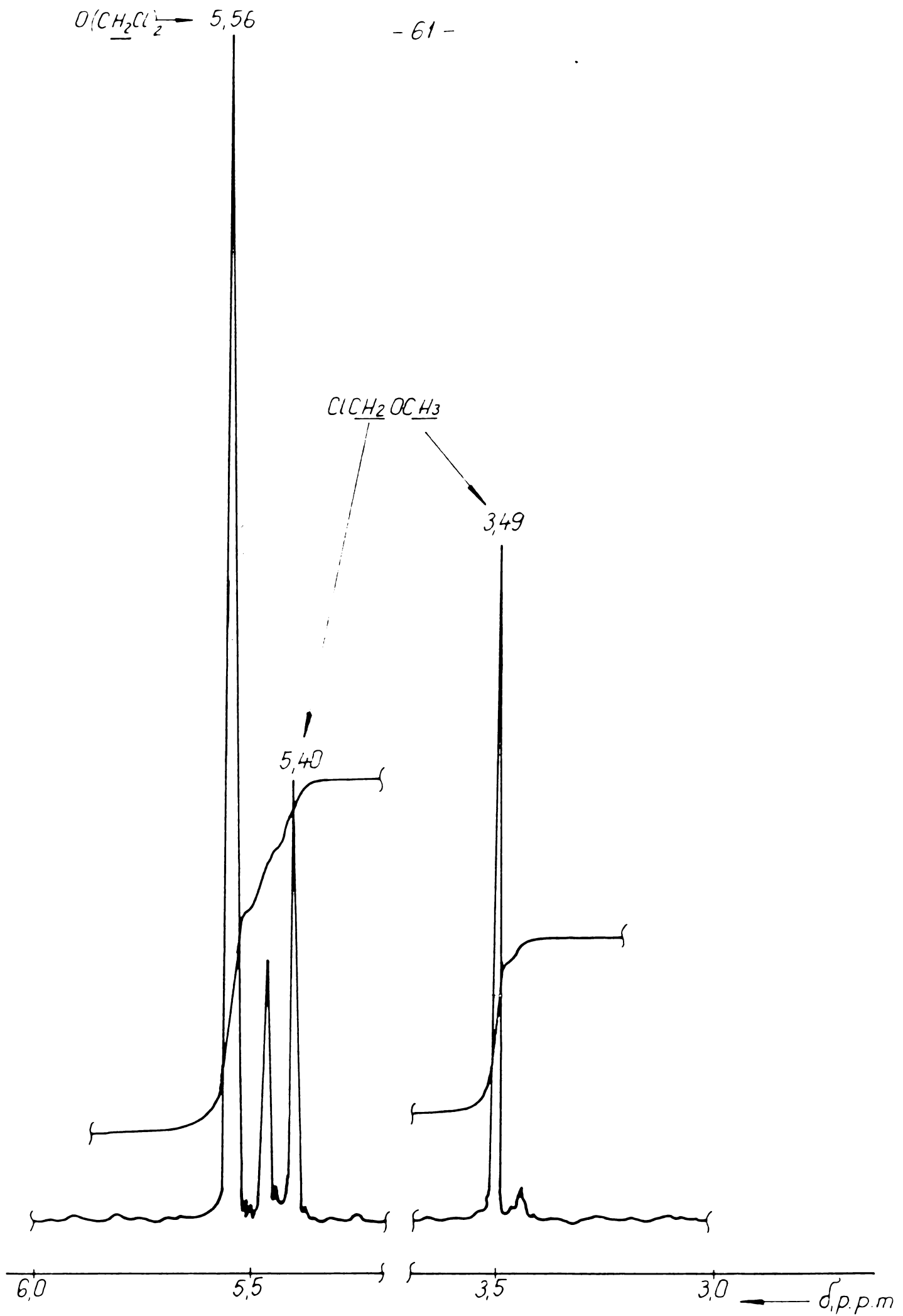


Fig 25b Spectrul RMP al stratului organic rezultat
după tratarea CME cu H_2SO_4 m.h (raport molar
 $CME/H_2SO_4 = 1/1$, v s, tab 8)

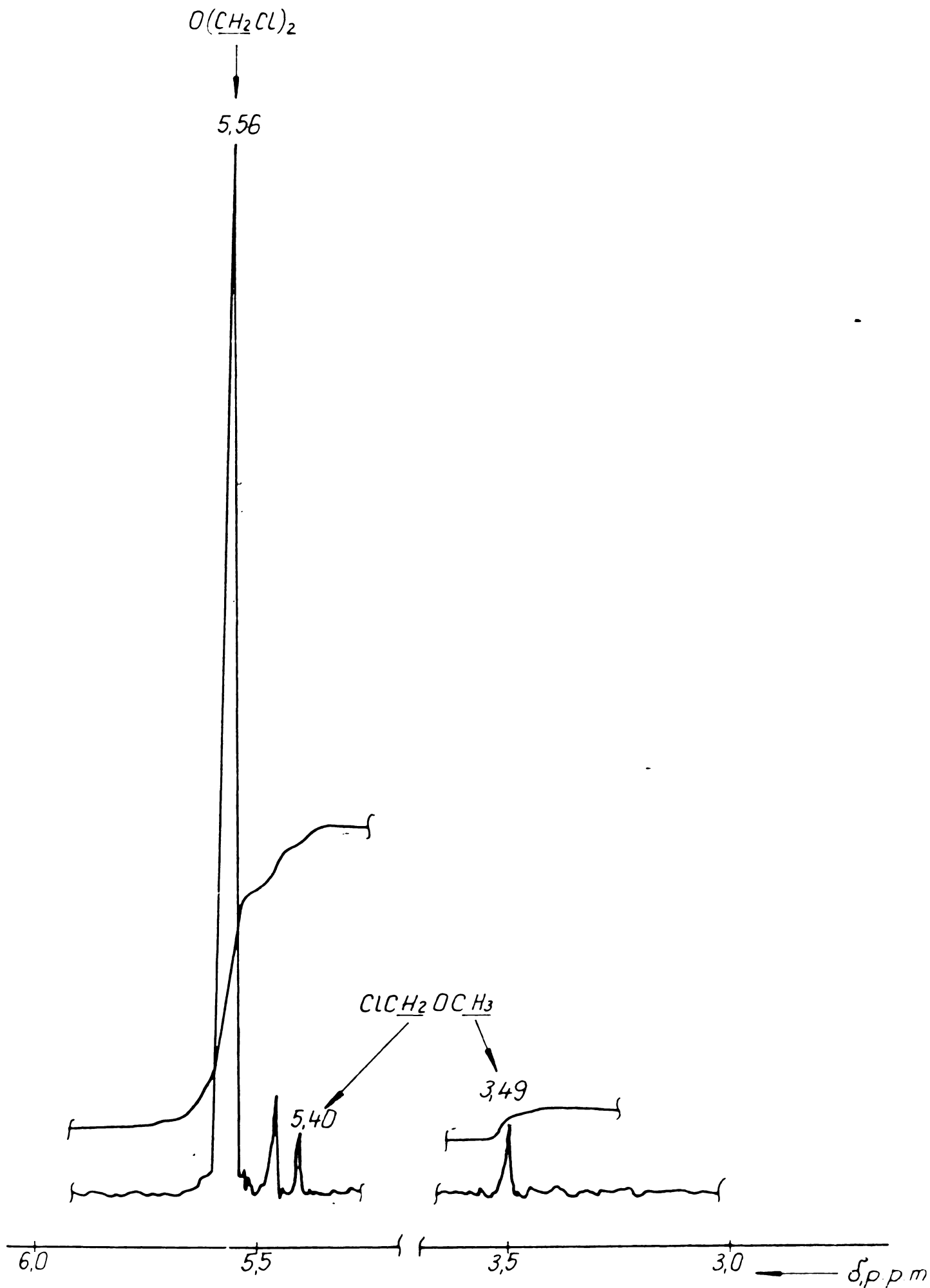


Fig. 25c. Spectrul RMP al stratului organic rezultat
după tratarea CME cu H_2SO_4 m h. (raport molar
CME/ H_2SO_4 = 1/2; v și tab. 8)

2.2. Contribuții la studierea reacției de clormetilare a copolimerilor stiren-DVB.

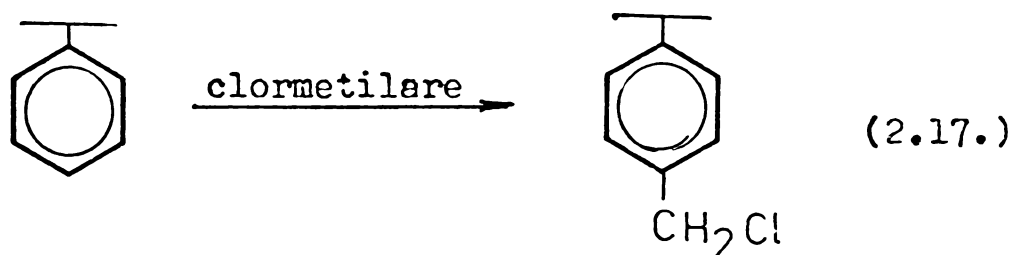
După cum s-a arătat (cap.1.5.2.3.2.), reacția de clormetilare a copolimerilor stiren-DVB are o influență hotărâtoare asupra caracteristicilor anioniților obținuți prin aminare ulterioară, putând duce la modificări morfologice importante ale rețelei polimere tridimensionale⁴³⁹. Gradul de clormetilare maxim, precum și eventualele reticulări prin punți $-CH_2-$ nu depind numai de condițiile de desfășurare ale reacției, ci într-o mare măsură și de tipul de copolimer (grad de reticulare inițială, porozitate) supus reacției^{437,439}. Din aceste motive nu există condiții de clormetilare optime, valabile pentru toate tipurile de copolimeri reticulați ai stirenului, fiind necesară studierea clormetilării unor tipuri concrete, bine definite, de copolimeri stiren-DVB, destinate fabricării anumitor sortimente de anioniți, deși literatura de specialitate este bogată în lucrări privind clormetilarea (co)polimerilor stirenului în general^{414,415}.

În cadrul lucrării de față s-a studiat clormetilarea unor copolimeri stiren-DVB gel (notați G x ..., cifra de după x indicând gradul de reticulare în % DVB), a unui copolimer macroporos obținut prin copolimerizarea stirenului cu DVB în prezența polistirenului liniar ($M=75000$) și extracția ulterioară a acestuia⁵¹⁰ (notat P 8/16, grad de reticulare 8 % DVB și 16 % polistiren față de amestecul de monomeri) și în special a copolimerului macroporos obținut prin copolimerizarea stirenului cu DVB în prezența butanolului, urmată de extracția sa ulterioară¹¹ (notat C₄-7/65, grad de reticulare 7 % DVB, butanol 65 % vol. față de monomeri), întrucât cercetări anterioare deosebit de laborioase⁵¹¹ au dovedit că acest din urmă tip de copolimer se pretează cel mai bine pentru obținerea anioniților slab bazici macroporoși cu performanțe ridicate.

În scopul stabilirii condițiilor optime de reacție (grad de substituție maxim, reticulări suplimentare prin punți $-CH_2-$ minime) și a eficienței economice maxime (consumuri specifice cât mai reduse, materii prime cu un preț de cost cât mai mic) s-a studiat clormetilarea copolimerilor menționați în aliniatul precedent atât prin varianta ce utilizează CME și catalizatori acizi Lewis ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $FeCl_3$) sau acizi protonici (H_2SO_4), cât și prin variante ce nu implică direct utilizarea CME (clormetilare cu CH_2O , CH_3OH și HSO_3Cl , respectiv cu clorură de acetyl și dimetoximetan).

În toate cazurile în care nu se specifică în mod expres, copolimerii supuși reacției au avut granulația de 0,40-0,63 mm (diametrul mediu 0,515 mm) în vederea eliminării eventualei influențe a dimensiunii perlelor asupra desfășurării procesului.

Clormetilarea poate fi reprezentată schematic după cum urmează:



Progresarea reacției (2.17.) s-a urmărit în toate cazurile prin determinarea conținutului procentual de clor introdus în copolimeri⁵⁷³, gradul de substituție a copolimerilor în cursul reacției de clormetilare (grad de transformare, conversie fracțională), X, fiind calculat cu formula (2.18.)⁵¹²:

$$X = \frac{\%Cl \cdot M_i}{100 \cdot M_{Cl} - \%Cl (M_f - M_i)} \quad (2.18.) \text{ , unde}$$

$\%Cl$ = conținutul procentual de clor din produsul clormetilat (determinat analitic)

M_{Cl} = masa atomică a clorului

M_i = masa moleculară a unității structurale de copolimer supus reacției

M_f = masa moleculară a unității structurale de copolimer clormetilat complet (1 grupare $-\text{CH}_2\text{Cl}$ /nucleu aromatic provenind din stiren).

Pentru copolimerii cu grade de reticulare de 7-8 % DVB:

$$M_i = \frac{92,5 \cdot M_{\text{stiren}} + 7,5 \cdot M_{\text{DVB}}}{100} = 105,95$$

$$M_f = \frac{92,5 \cdot M_{-\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}} + 7,5 \cdot M_{\text{DVB}}}{100} = 150,81 \text{ ,}$$

formula (2.18.) reducându-se la:

$$X = \frac{\%Cl \cdot 105,95}{3550 - \%Cl \cdot 44,86} \quad (2.19).$$

Gradele de transformare calculate cu această formulă sînt indicate în tabela 8 și reprezentate grafic în fig.27 în funcție de conținutul de clor din copolimerii clormetilați.

Tabela 8. Gradele de transformare a copolimerilor stiren-DVB(7,5% în cursul reacției de clormetilare, X, calculate cu formula (2.19).

Tabela 8-continuare

% Cl	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23,
100·X	38,12	42,2	47,6	50,7	55,2	59,8	64,6	69,6	74,7	79,9	83,5	91	100

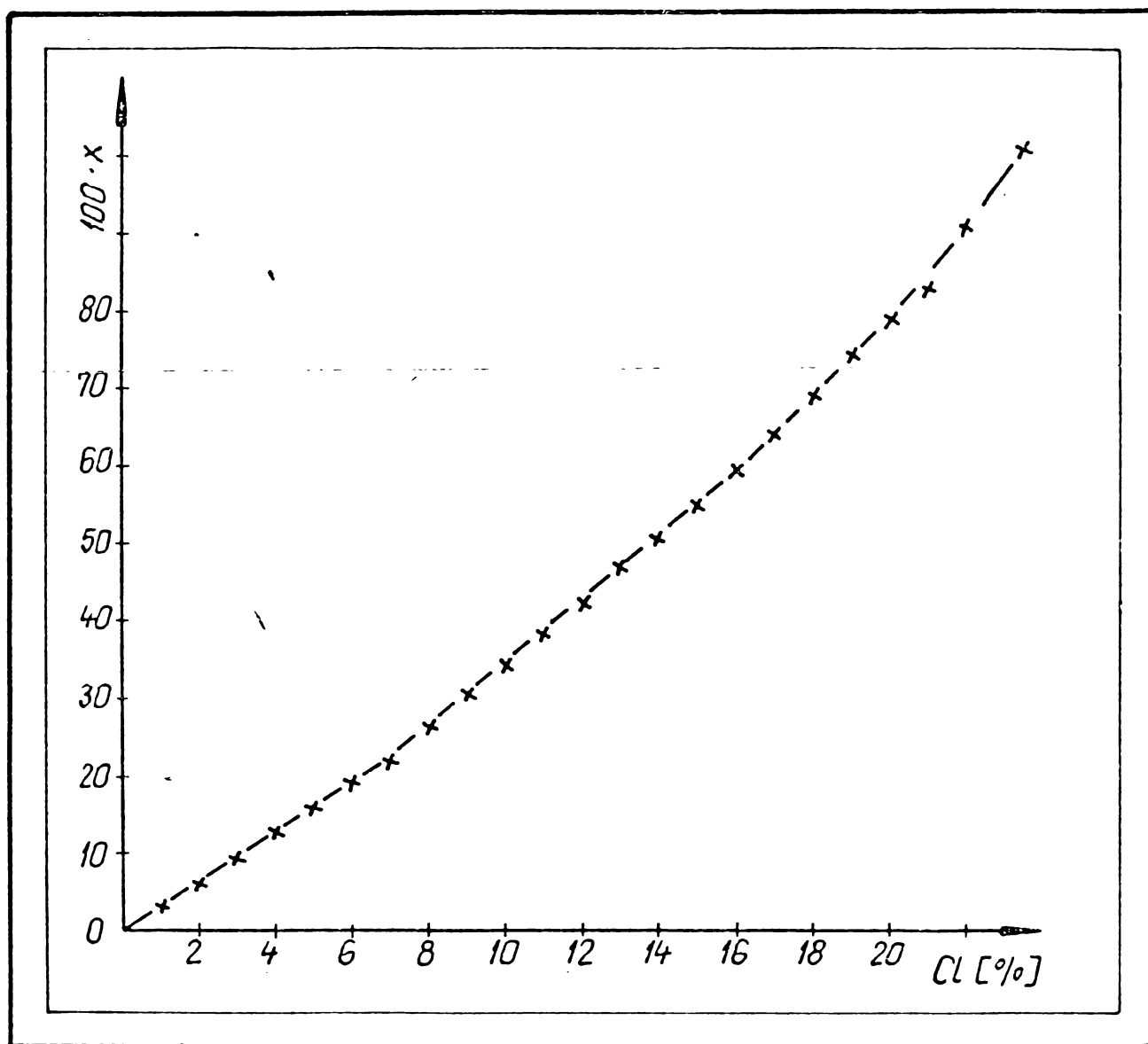
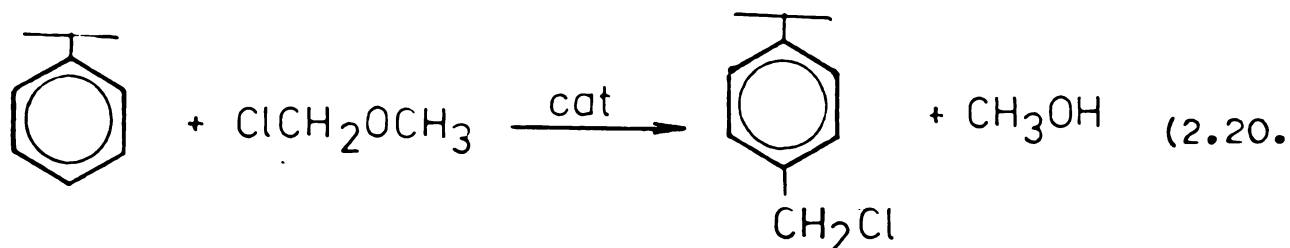


Fig.27. Gradul de transformare a copolimerilor în cursul reacției de clormetilare (X) în funcție de conținutul de clor din produsele clormetilate, calculat cu formula (2.19.)

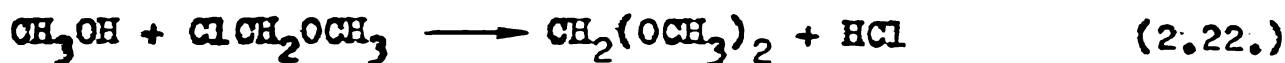
2.2.1. Clormetilarea cu clordimetileter catalizată de acizi Lewis.

Clormetilarea copolimerilor stiren-DVB cu CME decurge conform reacției:

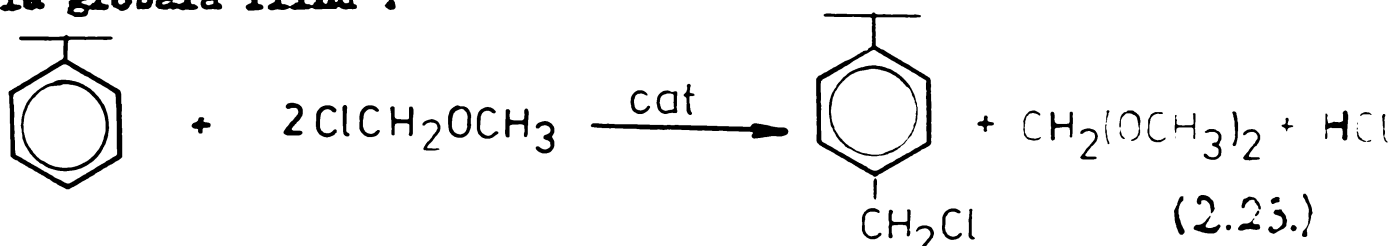


Metanolul, pe măsură ce se formează, reacționează imediat cu CME

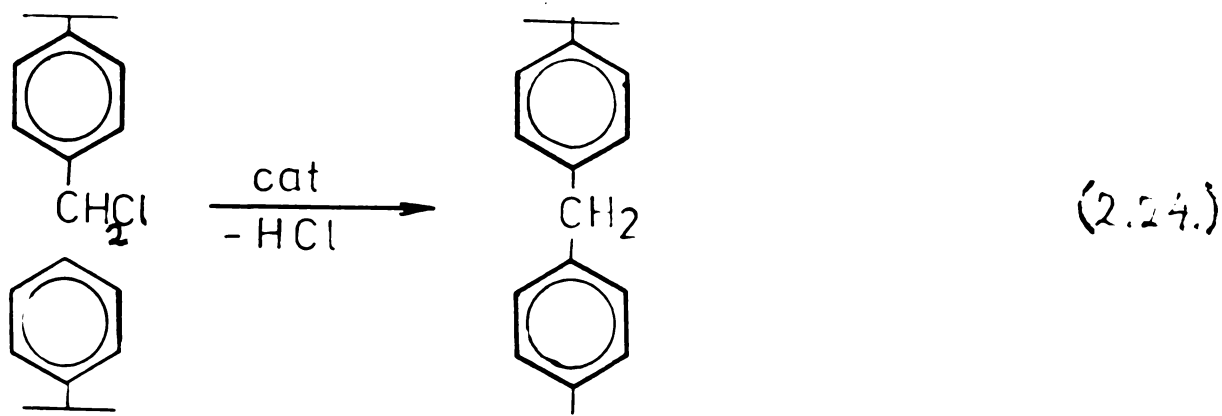
aflat în exces, după o reacție de tip SN_1 ⁴⁹⁸,



reacția globală fiind :



În afară de aceasta, în condițiile de reacție este posibilă și apariția unor reticulări suplimentare prin punți $-CH_2-$, datorită reacției unei grupări clormetilice cu un nucleu aromatic încă nesubstituit dintr-un lanț polistirenec vecin^{442,447},



2.2.1.1. Stabilirea condițiilor optime de reacție.

În vederea stabilirii condițiilor optime de reacție s-a cercetat clormetilarea copolimerilor menționați (Gx..., P 8/16 și C₄-7/65) cu CME sub acțiunea catalitică a $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $AlCl_3$ și $FeCl_3$, urmărindu-se pe rând efectul naturii și cantității catalizator, efectul temperaturii de reacție, efectul duratei de reacție, al gradului de reticulare și al porozității copolimerilor, efectul excesului de CME și al prezenței unor agenți de umflare inerți, precum și influența prezenței apei în mediul de reacție asupra conținutului de clor din copolimerii clormetilați, respectiv asupra gradului de clormetilare X calculat pe baza acestuia cu formula 2.19.

A. Efectul naturii și cantității catalizatorului.

Influența naturii și cantității catalizatorului asupra gradului de clormetilare a fost studiată efectuând clormetilarea în prezența unor cantități diferite de catalizator și păstrând constante celelalte condiții de reacție (temperatură 55°C, durata de reacție 5 ore, cantitatea de CME pentru fiecare tip de copolimer în parte fiind constantă)

variind de la un copolimer la altul în funcție de cantitatea minimă necesară unei agitări corespunzătoare a masei de reacție, copolimerii absorbind cantități diferite de CME în funcție de structura lor).

Condițiile concrete de reacție și rezultatele obținute sînt indicate în tabelele 9-12, în fig.28-31 fiind reprezentată grafic variația gradului de clormetilare X în funcție de raportul molar copolimer/catalizator, pentru fiecare catalizator utilizat în parte ($ZnCl_2$, $SnCl_4$, $AlCl_3$, $FeCl_3$).

Tabela 9. Clormetilarea copolimerilor Gx7 și $C_4-7/65$ cu CME și catalizator $ZnCl_2$, timp de 5 ore la $55^\circ C$. (+)

Nr.crt.	Tip copolimer	Raport molar cop./CME	Raport molar cop./ $ZnCl_2$	%Cl	X
1.	Gx7	1/2,5	1/0,0	0,1	0,002
2.	"	"	1/0,05	5,0	0,125
3.	"	"	1/0,1	8,0	0,265
4.	"	"	1/0,15	10,2	0,35
5.	"	"	1/0,2	12,2	0,433
6.	"	"	1/0,3	15,7	0,586
7.	"	"	1/0,4	17,7	0,687
8.	"	"	1/0,45	18,0	0,696
9.	"	"	1/0,5	18,2	0,715
10.	"	"	1/0,6	18,6	0,73
11.	$C_4-7/65$	1/7	1/0,0	0,15	0,002
12.	"	"	1/0,05	9,0	0,303
13.	"	"	1/0,1	13	0,476
14.	"	"	1/0,15	15,8	0,59
15.	"	"	1/0,2	16,8	0,638
16.	"	"	1/0,3	17,8	0,685
17.	"	"	1/0,4	18,5	0,72
18.	"	"	1/0,45	19	0,746
19.	"	"	1/0,5	19,4	0,76
20.	"	"	1/0,6	19,6	0,77

(+) v. și fig.28.

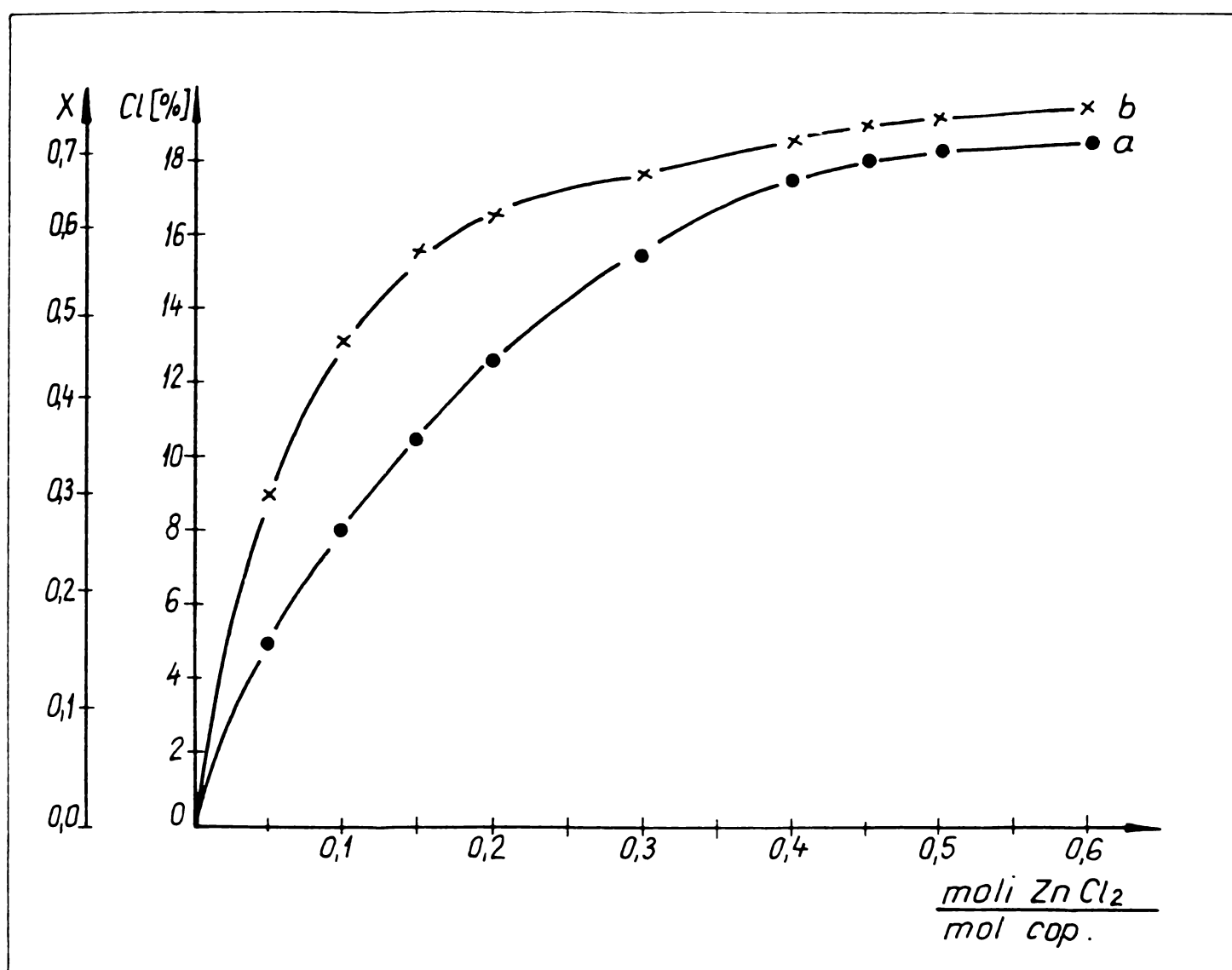


Fig.28.Efectul cantității de ZnCl₂ asupra gradului de clormetilare a copolimerului gel Gx7(●)(5 ore, 55°C, cop./CME=1/2,5) și a copolimerului macroporos C₄-7/65(x)(5 ore, 55°C, cop./CME=1/7); v. și tabela 9.

Tabela 10. Clormetilarea copolimerului macroporos C₄-7/65 cu CME și catalizator SnCl₄, timp de 5 ore la 55°C și la un raport molar cop./CME=1/7; v. și fig.29.

Nr.crt.	Raport molar cop./SnCl ₄	ΔCl	X
1.	1/0,05	14	0,507
2.	1/0,10	17	0,646
3.	1/0,20	18,6	0,73
4.	1/0,30	20	0,799
5.	1/0,40	21	0,835
6.	1/0,50	22,5	0,966

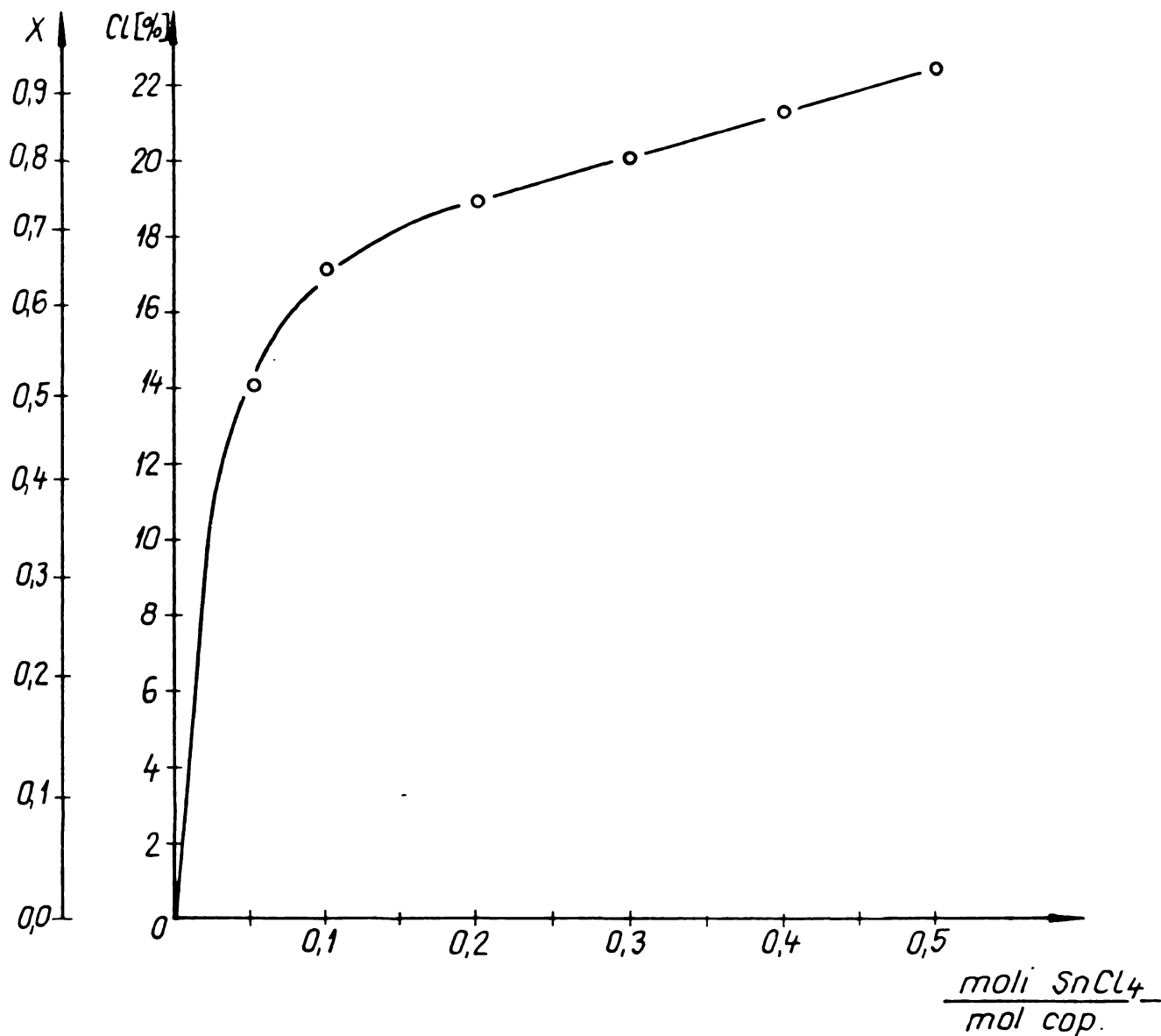


Fig.29.Efectul cantității de SnCl₄ asupra gradului de clormetilare a copolimerului macroporos C₄-7/65 (5 ore, 55°C, cop./CME=1/7); v.și tabela 10.

Tabela 11.Clormetilarea copolimerului macroporos C₄-7/65 cu CME și catalizator AlCl₃, timp de 5 ore la 55°C și la un raport molar cop./CME=1/7; v.și fig.30.

Nr.crt.	Raport molar cop./AlCl ₃	Cl	X
1.	1 / 0,1	1	0,03
2.	1 / 0,2	3,2	0,09
3.	1 / 0,3	7	0,229
4.	1 / 0,4	12	0,422
5.	1 / 0,5	16	0,598
6.	1 / 0,6	18	0,696
7.	1 / 0,7	19	0,747
8.	1 / 0,8	20	0,799
9.	1 / 0,9	20,3	0,81
10.	1 / 1,0	20,5	0,816

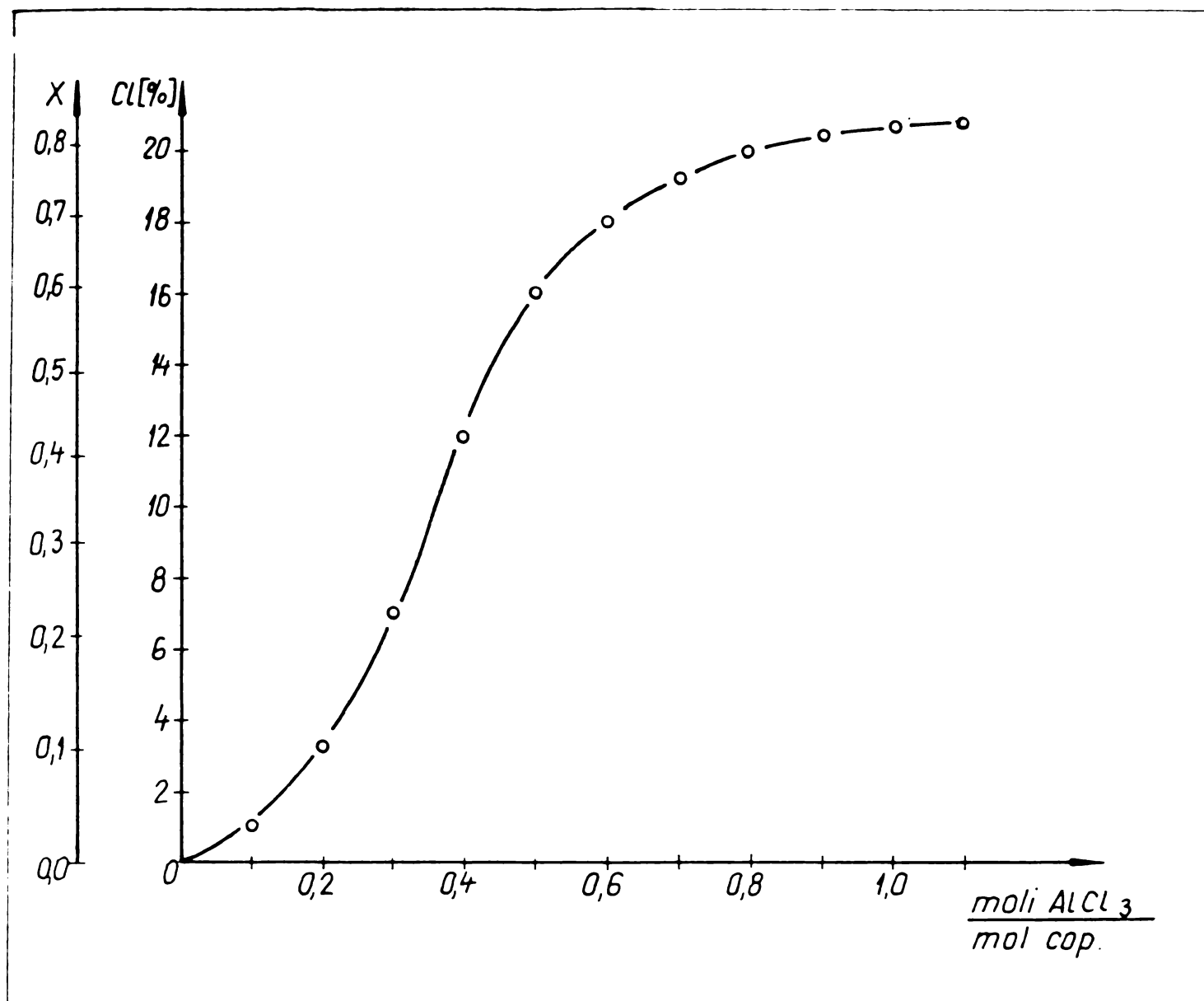


Fig.30.Efectul cantității de AlCl₃ asupra gradului de clormetilare a copolimerului macroporos C₄-7/65 (5 ore, 55°C, cop./CME=1/7); v. și tabela 11.

Tabela 12. Clormetilarea copolimerilor Gx7, P 8/16 și C₄-7/65 cu CME și catalizator FeCl₃, timp de 5 ore la 55°C; v. și fig.31.

Nr, crt.	Tip copolimer	Raport molar cop./CME	Raport molar cop./FeCl ₃	%Cl	X
1.	Gx7	1/2,5	1/0,05	5,25	0,166
2.	"	"	1/0,10	11	0,381
3.	"	"	1/0,20	16,3	0,62
4.	"	"	1/0,30	12,5	0,405
5.	"	"	1/0,40	5,0	0,125
6.	P 8/16	1/3	1/0,05	11	0,381
7.	"	"	1/0,10	14,7	0,54
8.	"	"	1/0,20	17,8	0,685
9.	"	"	1/0,30	17,9	0,69
10.	"	"	1/0,40	15	0,552

Tabela 12 - continuare

Nr.crt.	Tip copolimer	Raport molar cop./CME	Raport molar cop./FeCl ₃	%Cl	X
11.	C ₄ -7/65	1 / 7	1/0,05	14,0	0,507
12.	"	"	1/0,10	18,0	0,696
13.	"	"	1/0,20	20,8	0,827
14.	"	"	1/0,30	23,4	1,00
15.	"	"	1/0,35	24,2	1,03
16.	"	"	1/0,50	22,0	0,91

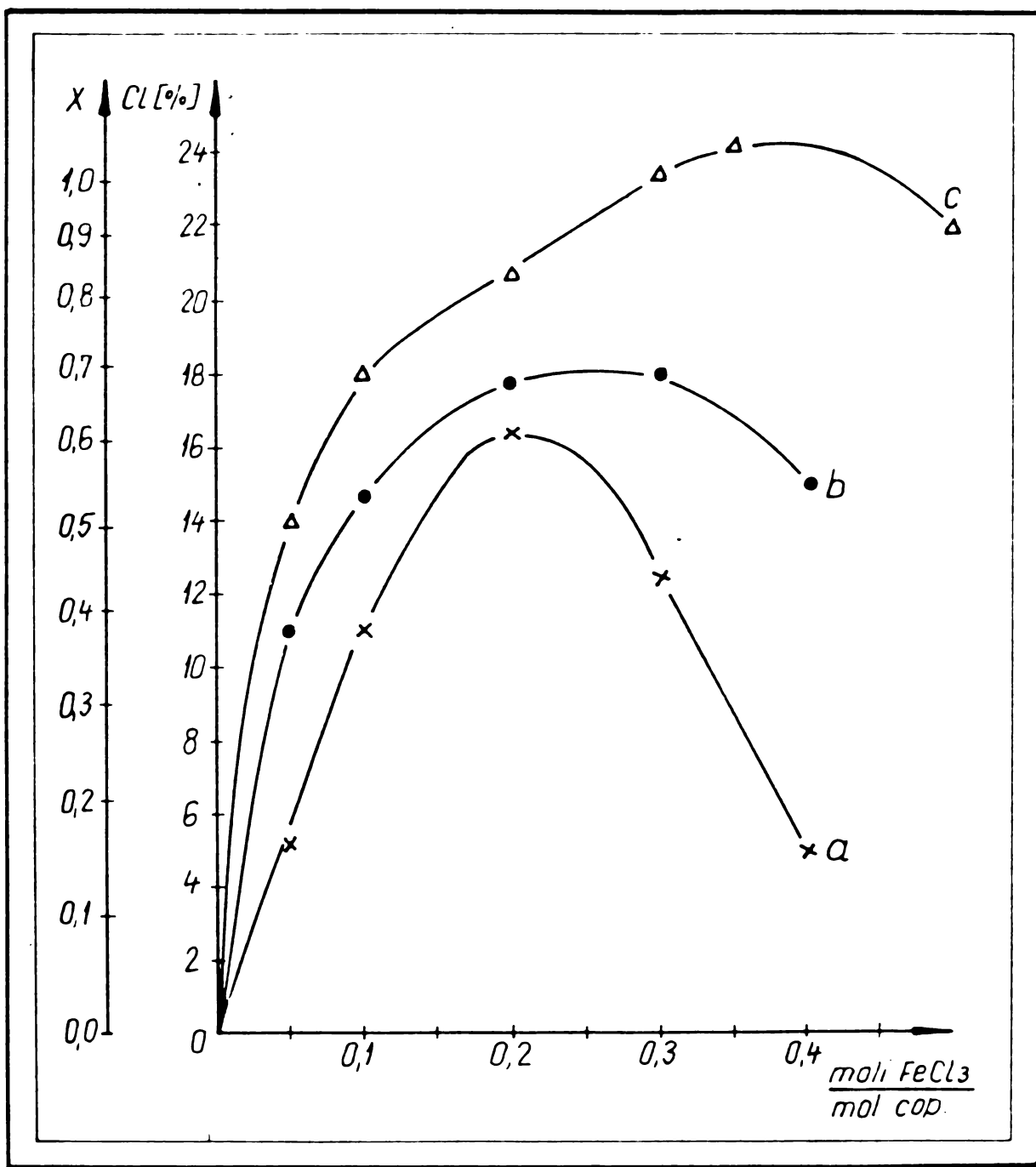


Fig.31.Efectul cantității de FeCl₃ asupra gradului de clorometilare a copolimerului gel Gx7 (a,x)(5 ore,55°C,cop./CME=1/2,5),a copolimerului macroporos P 8/16 (b,•) (5 ore,55°C,cop.CME=1/3) și a copolimerului macroporos C₄-7/65 (c,Δ)(5 ore,55°C,cop./CME=1/7).v.și tab.12

Pe baza datelor experimentale cuprinse în tabelele 9-12 și în fig. 28-31 se pot trage următoarele concluzii:

a) copolimerii macroporoși se clormetilează mai ușor decât copolimerii gel cu același grad de reticulare; întrucât între acești copolimeri nu există din punct de vedere chimic nici o diferență, comportarea diferită a acestor copolimeri față de reacția de clormetilare se poate explica prin implicarea unui fenomen fizic, respectiv a difuziunii agentului de clormetilare prin faza solidă, favorizată în cazul copolimerilor macroporoși datorită structurii lor mai afenate. Într-adevăr, gradul de clormetilare atins în condiții de reacție identice variază direct proporțional cu porozitatea copolimerilor supuși reacției (v. tabelele 9 și 12 și fig. 28 și 31). Această constatare confirmă unele date de literatură^{422a, 437, 438}, fiind însă în contradicție cu afirmațiile lui Pepper și colab.¹⁰⁴ și Schmuckler și colab.⁵¹⁵, care consideră că fenomenele de transfer de masă nu influențează de loc clormetilarea copolimerilor stiren-DVB.

b) raportul molar copolimer/catalizator la care se obțin grade de clormetilare de min. 70% (18 %Cl) în timp de 5 ore la 55°C pentru $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $AlCl_3$ și $FeCl_3$ sînt în ordine următoarele: 1/0,45; 1/0,20; 1/0,65; 1/0,20. În cazul în care acest criteriu este luat drept bază pentru aprecierea activității catalizatorilor, atunci ordinea de activitate este următoarea: $FeCl_3 = SnCl_4 > ZnCl_2 > AlCl_3$.

c) dintre cei 4 catalizatori cercetați, $FeCl_3$ favorizează puternic reacția de reticulare suplimentară prin punți $-CH_2-$, fapt pus în evidență prin scăderea conținutului procentual de clor din produsele clormetilate la depășirea unui anumit raport molar $FeCl_3$ /copolimer (0,20 în cazul copolimerului gel Gx7,0,30 în cazul copolimerului macroporos P8/16 și 0,35 în cazul copolimerului macroporos $C_4-7/65$; v. tabela 12 și fig. 31). Acest efect nu a fost observat în cazul celorlalți catalizatori. Se constată de asemenea că între posibilitatea de formare a reticulărilor suplimentare și porozitatea copolimerilor există o relație de inversă proporționalitate, ușor de înțeles avînd în vedere relativa rigiditate a lanțurilor polistirenice din copolimerii reticulați, precum și considerente de natură sterică (formarea punților $-CH_2-$ prin reacția unei grupări $-CH_2Cl$ cu un nucleu aromatic nesubstituit dintr-un lanț polimeric vecin este condiționată de distanța relativă dintre ele, fiind cu atât mai defavorizată, cu cît porozitatea copolimerilor este mai mare).

d) dintre catalizatorii a căror activitate s-a studiat, cel mai indicat pentru utilizare este $SnCl_4$, permițînd atingerea unor grade de clormetilare mari (peste 95 %), fără a provoca reticulări suplimentare, în lipsa sa putîndu-se utiliza și $ZnCl_2$. În cazul utilizării $FeCl_3$ trebuie acordată o atenție deosebită dozării ei exacte, abateri mici de la

valoarea optimă ducând fie la grade de clormetilare reduse, fie la reticulări suplimentare marcante, cu influență negativă asupra calității produselor. In această privință și datele de literatură sînt unanime în aprecierea faptului că FeCl_3 favorizează formarea punților $-\text{CH}_2-$ inter-lanțuri în cursul clormetilării^{425,432,513}, recomandîndu-se utilizarea ei în vederea obținerii anioniților izoporoși, pornind de la copolimeri cu grade de reticulare inițială reduse (0,1-2,0 % DVB)⁵¹⁴.

AlCl_3 asigură grade de clormetilare corespunzătoare doar dacă este utilizată în cantități relativ mari, ceea ce poate constitui o problemă la scară industrială, amplificată și de faptul că hidrolizează chiar și în contact cu umiditatea atmosferică. In același timp trebuie avută în vedere și necesitatea îndepărtării cît mai avansate a catalizatorului din produsul clormetilat înainte de aminarea acestuia, fapt care de asemeni pledează pentru utilizarea unor cantități cît mai mici de catalizator.

Asupra reticulărilor suplimentare prin punți $-\text{CH}_2-$ care însoțesc clormetilarea copolimerilor stiren-DVB se va reveni și se va intra în detalii la locul potrivit.

B. Efectul temperaturii de reacție.

Utilizînd cantitățile optime de catalizator determinate anterior s-a studiat efectul temperaturii asupra reacției de clormetilare în domeniul $20-55^\circ\text{C}$, care prezintă interes practic (la temperaturi sub 20°C viteza de reacție este redusă, iar la peste 57°C reacția trebuie efectuată sub presiune, CME avînd punctul de fierbere 57°C la 700 mm Hg).

In cazul FeCl_3 , datorită activității sale deosebite dovedită înainte, a fost necesară determinarea influenței temperaturii de reacție asupra gradului de clormetilare la mai multe rapoarte molare $\text{FeCl}_3/\text{cop.}$

Condițiile de reacție și rezultatele obținute sînt indicate în tabelele 13-18, în fig. 32-34 fiind reprezentată grafic variația gradului de clormetilare cu temperatura pentru diferiții catalizatori.

Tabele 13. Clormetilarea cu CME și catalizator ZnCl_2 a copolimerului gel Gx7 la diferite temperaturi (timp de reacție 5 ore, raport molar $\text{cop./CME/ZnCl}_2=1/2,5/0,40$); v. și fig. 32.

Nr. crt.	Temperatura, °C	%Cl	X
1.	20	13,2	0,47
2.	25	14,0	0,50
3.	30	14,8	0,54
4.	40	15,8	0,58
5.	50	17,0	0,64
6.	55	17,6	0,67

Tabela 14. Clormetilarea cu CME și catalizator $ZnCl_2$ a copolimerului macroporos $C_4-7/65$ la diferite temperaturi (timp de reacție 5 ore, raport molar cop./CME/ $ZnCl_2=1/7/0,40$); v. și fig. 32.

Nr. crt.	Temperatura, °C	%Cl	X
1.	20	14,0	0,50
2.	25	14,6	0,53
3.	30	15,2	0,56
4.	40	16,8	0,62
5.	50	17,6	0,67
6.	55	18,1	0,70

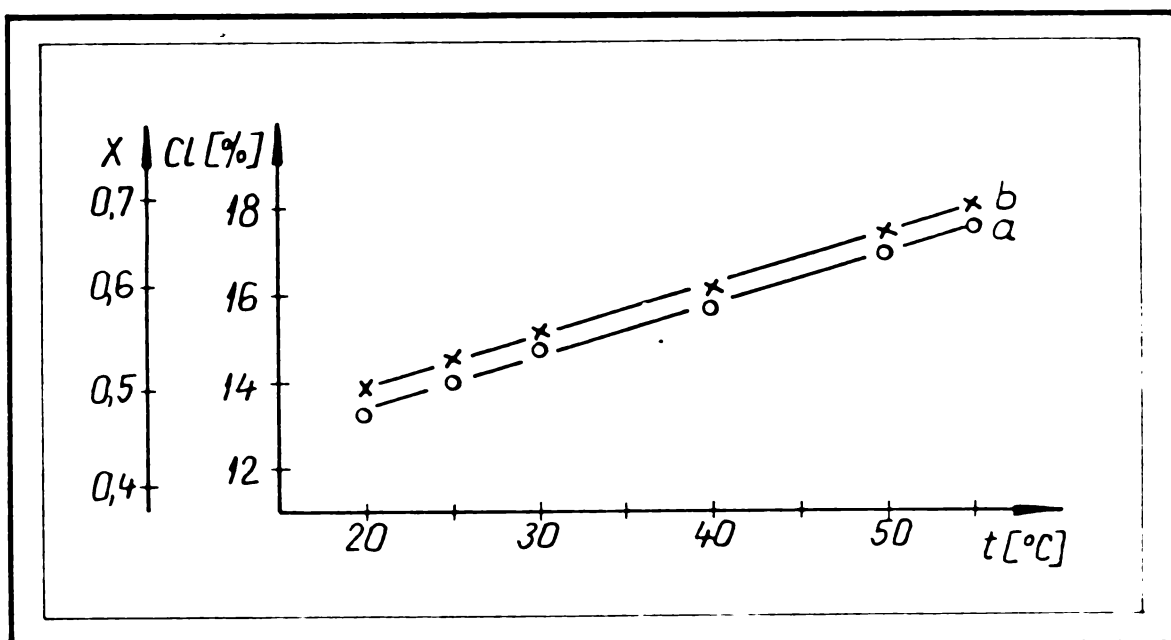


Fig. 32. Efectul temperaturii de reacție asupra gradului de transformare la clormetilarea cu CME și catalizator $ZnCl_2$, timp de 5 ore, a copolimerului gel Gx7 (a, °; raport molar cop./CME/ $ZnCl_2 = 1/2,5/0,40$) și a copolimerului macroporos $C_4-7/65$ (b, x; raport cop./CME/ $ZnCl_2=1/7/0,4$ (v. și tabelele 13 și 14).

Tabela 15. Clormetilarea cu CME și catalizator $SnCl_4$ a copolimerului macroporos $C_4-7/65$ la diferite temperaturi (timp de reacție 5 ore, raport molar cop./CME/ $SnCl_4=1/7/0,25$); v. și fig. 33.

Nr. crt.	Temperatura, °C	%Cl	X
1.	20	12,8	0,45
2.	25	13,0	0,47
3.	30	14,1	0,50
4.	40	16,1	0,60
5.	50	17,8	0,68
6.	55	18,7	0,73

Tabela 16. Clormetilarea cu CME și catalizator $AlCl_3$ a copolimerului macroporos $C_4-7/65$ la diferite temperaturi (timp de reacție 5 ore, raport molar cop./CME/ $AlCl_3=1/7/0,65$); v. și fig. 33.

Nr.crt.	Temperatura, °C	%Cl	X
1.	20	13,0	0,47
2.	25	14,0	0,50
3.	30	15,1	0,55
4.	40	16,5	0,62
5.	50	18,3	0,71
6.	55	19,0	0,75

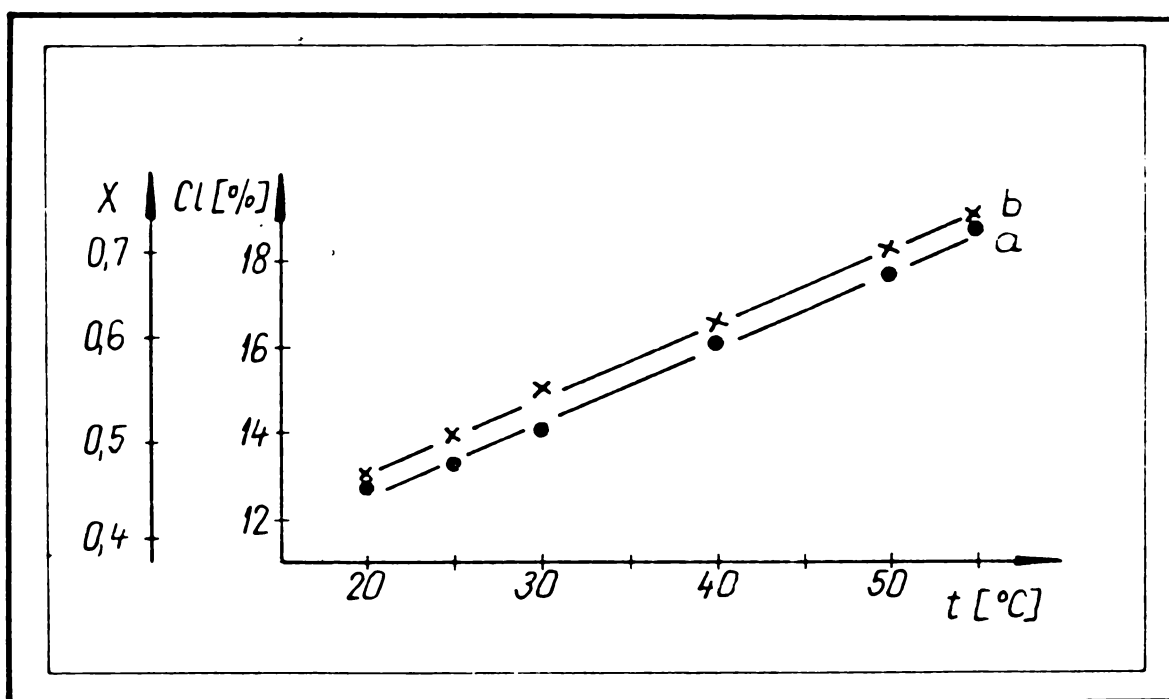


Fig. 33. Efectul temperaturii de reacție asupra gradului de transformare la clormetilarea copolimerului $C_4-7/65$ cu CME și catalizator $SnCl_4$ (a, ●; 5 ore de reacție, raport molar cop./CME/ $SnCl_4=1/7/0,25$), respectiv $AlCl_3$ (b, ×; 5 ore de reacție, raport molar cop./CME/ $AlCl_3=1/7/0,65$); v. și tabelele 15 și 16.

Tabela 17. Clormetilarea cu CME și catalizator $FeCl_3$ a copolimerului macroporos P 8/16 la diferite temperaturi (timp de reacție 5 ore, raport molar cop./CME=1/3); v. și fig. 34 a.

Nr.crt.	Raport molar cop./ $FeCl_3$	Temperatura, °C	%Cl	X
1.	1/0,1	20	8,0	0,26
2.	"	30	10,1	0,34
3.	"	40	12,8	0,45
4.	"	50	14,6	0,53
5.	1/0,2	20	11,0	0,38

Tabela 17 - continuare

Nr.crt.	Raport molar cop./FeCl ₃	Temperatura, °C	κCl	X
6.	1/0,2	30	12,9	0,46
7.	"	40	15,0	0,55
8.	"	50	17,2	0,65
9.	1/0,3	20	13,0	0,47
10.	"	30	14,8	0,54
11.	"	40	16,5	0,62
12.	"	50	18,0	0,69
13.	1/0,4	20	12,5	0,43
14.	"	30	15,2	0,56
15.	"	40	17,2	0,65
16.	"	50	14,8	0,54

Tabela 18. Clormetilarea cu CME și catalizator FeCl₃ a copolimerului gel Gx7 la diferite temperaturi (timp de reacție 5 ore, raport molar cop./CME=1/2,5); v. și fig.34 b.

Nr.crt.	Raport molar cop./FeCl ₃	Temperatura, °C	κCl	X
1.	1/0,1	20	5,0	0,15
2.	"	30	7,0	0,23
3.	"	40	9,1	0,31
4.	"	50	11,1	0,38
5.	1/0,2	20	10,2	0,35
6.	"	30	12,3	0,43
7.	"	40	14,5	0,52
8.	"	50	16,5	0,62
9.	1/0,3	20	11,0	0,38
10.	"	30	11,2	0,39
11.	"	40	11,8	0,41
12.	"	50	12,3	0,43
13.	1/0,4	20	4,4	0,14
14.	"	30	7,0	0,23
15.	"	40	8,1	0,27
16.	"	50	4,4	0,14

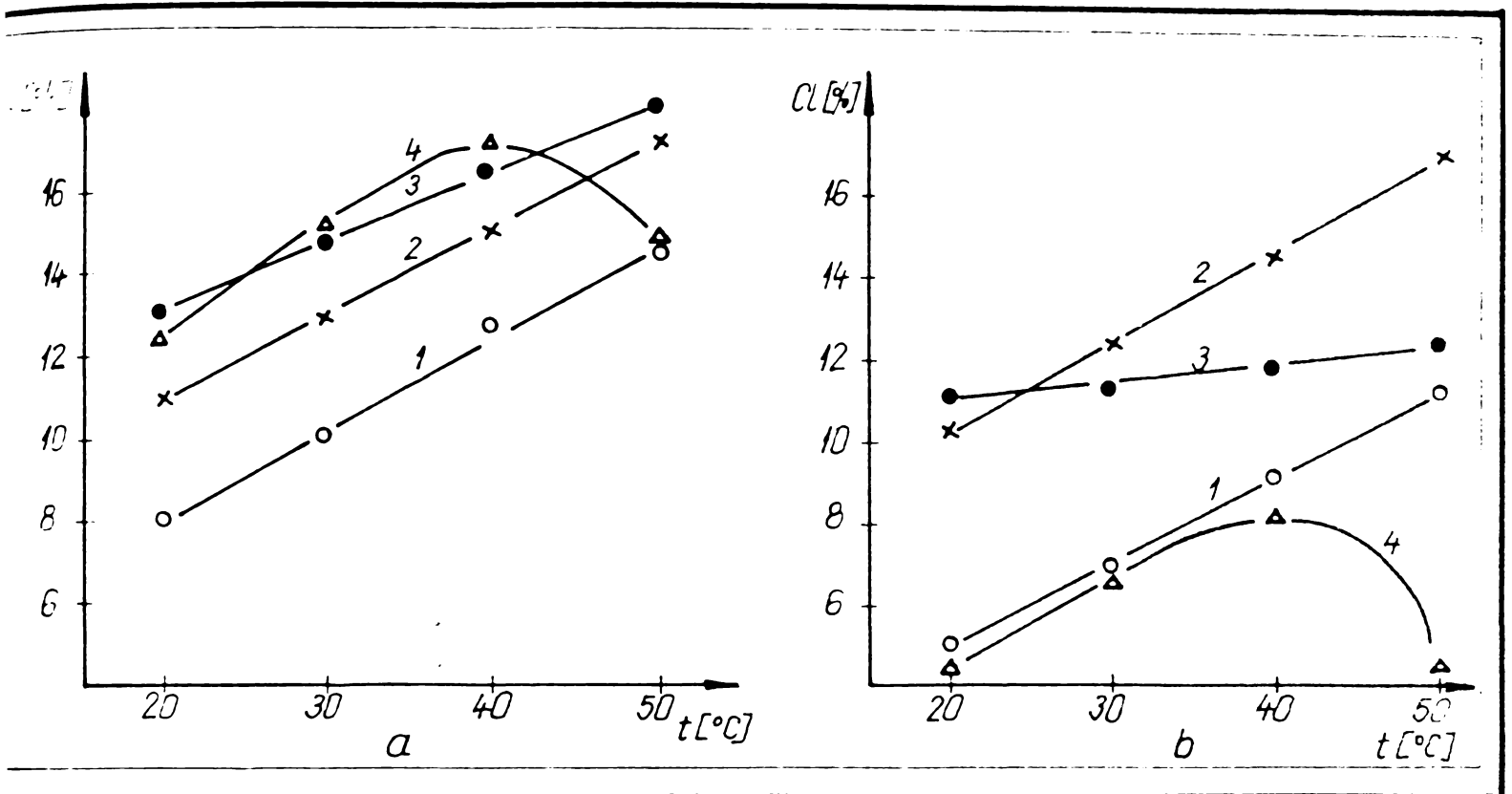


Fig.34.Efectul temperaturii de reacție asupra gradului de transformare la clormetilarea copolimerilor cu CME și catalizator FeCl_3 :
 a) copolimer macroporos P 8/16, timp de reacție 5 ore, raport molar copolimer/CME = 1/3; 1 (○) 0,1 moli FeCl_3 /mol copolimer; 2 (×) 0,2 moli FeCl_3 /mol copolimer; 3 (●) 0,3 moli FeCl_3 /mol copolimer; 4 (▲) 0,4 moli FeCl_3 /mol copolimer; v.și tabela 17.
 b) copolimer gel Gx7, timp de reacție 5 ore, raport molar copolimer/CME = 1/2,5; 1 (○) 0,1 moli FeCl_3 /mol copolimer; 2 (×) 0,2 moli FeCl_3 /mol copolimer; 3 (●) 0,3 moli FeCl_3 /mol copolimer; 4 (▲) 0,4 moli FeCl_3 /mol copolimer; v.și tabela 18.

Din analiza comparativă a datelor experimentale prezentate în tabelele 13-18 și fig.32-34 se constată și de această dată o activitate diferită a FeCl_3 față de cea a ZnCl_2 , SnCl_4 și AlCl_3 . Pentru aceștia din urmă s-a observat anterior (v.p.66-73) o creștere a gradului de clormetilare cu creșterea cantității de catalizator până la o anumită valoare, mărirea cantității de catalizator peste această valoare influențând puțin (sau de loc) mersul reacției. În cazul lor, la rapoartele molare copolimer/catalizator optime determinate anterior gradul de clormetilare crește liniar cu creșterea temperaturii (fig.32 și 33).

În cazul FeCl_3 (fig.34 a,b) se observă de asemenea o creștere liniară a gradului de clormetilare cu temperatura, dar numai la concentrații relativ mici de catalizator. La temperaturi de peste 40°C și rapoarte molare FeCl_3 /copolimer mai mari de 0,2 pentru copolimerul gel, respec-

tiv 0,3 pentru copolimerul macroporos P 8/16 reticularea suplimentară devine marcantă, produsul clormetilat tinzînd către o stare fără conținut de clor. În cazul copolimerului P 8/16 reticularea suplimentară se produce într-o anumită măsură chiar și la cantitatea de 0,3 moli FeCl_3 /mol copolimer, deși conținutul de clor al produsului clormetilat încă nu scade, fapt dedus din modificarea pantei dreptei ce indică variația gradului de clormetilare cu temperatura, față de situațiile în care s-a utilizat mai puțin catalizator (dreapta 3 față de dreptele 1 și 2, din fig. 34). La cantități de catalizator mai mari (0,4 moli FeCl_3 /mol copolimer) reticularea suplimentară devine preponderentă, ducînd la modificarea morfologică puternică a structurii polimerului (gradul de substituție a nucleelor aromatice este ridicat, dar conținutul de clor e redus, indicînd împînzirea avansată a rețelei tridimensionale prin punți $-\text{CH}_2-$).

Diferența de comportare a copolimerului gel față de cel macroporos la clormetilarea cu CME și catalizator FeCl_3 se datorește faptului că în cazul primului, structura tridimensională fiind mai densă, probabilitatea ca o grupare $-\text{CH}_2\text{Cl}$ să se afle la o distanță potrivită față de un nucleu aromatic încă nesubstituit dintr-un lanț polistirenice vecin (pentru a reacționa cu acesta prin atac electrofil) este mai mare, reticularea suplimentară prin punți $-\text{CH}_2-$ fiind astfel favorizată steric.

Rezultatele obținute sînt în concordanță cu cele comunicate de Anderson⁴³⁹, Hauptmann⁴²⁵ și Dima⁵¹³. În acest sens, pe baza studiului comparativ al clormetilării copolimerilor stiren-DVB catalizată de AlCl_3 respectiv FeCl_3 , s-a afirmat⁴²⁵ că în cazul în care formarea punților $-\text{CH}_2-$ este dorită, trebuie să se utilizeze drept catalizator FeCl_3 în cantități de peste 0,3 moli/mol copolimer și la temperaturi de reacție mai mari de 55°C (practic la reflux).

Cu toate acestea, avînd în vedere faptul că ZnCl_2 anh. (utilizată în prezent la fabricarea anioniților la C.Ch. Victoria) nu se produce în țară, iar FeCl_3 se află în producția curentă a Uzinei Chimice Turda, pe baza datelor experimentale prezentate considerăm posibilă utilizarea la scară industrială a FeCl_3 în locul ZnCl_2 , efectuîndu-se clormetilarea la max. 50°C și păstrînd raportul molar FeCl_3 /copolimer strict în jurul valorii de 0,2 pentru copolimerul gel, respectiv 0,25 pentru cei macroporoși. Gradul de clormetilare poate fi îmbunătățit mărind puțin durata de reacție față de valoarea de 5 ore, utilizată în toate determinările de pînă aici. Cu toate că reticularea suplimentară nu este complet exclusă nici în aceste condiții, ea se produce în ori ce caz într-o măsură redusă, fără a influența negativ caracteristicile produselor.

Pe baza datelor obținute, avîndu-se în vedere și importanța economică a înlocuirii (cel puțin parțiale) a ZnCl_2 cu FeCl_3 , s-a brevetat un procedeu de clormetilare a copolimerilor reticulați ai stirenului¹⁰

ce revendică clormetilarea copolimerilor stiren-DVB gel sau macroporoși avînd grade de reticulare de 2-30 % DVB cu CME (raport molar CME/copolimer = 2-10) și catalizator FeCl_3 sau amestecuri sinergetice $\text{FeCl}_3 - \text{ZnCl}_2$, raportul molar FeCl_3 /copolimer fiind cuprins între 0,015 și 0,35 iar raportul molar ZnCl_2 /copolimer între 0,05 și 0,40, cantitățile optime trebuind să se stabilească pentru fiecare tip de copolimer în parte, în funcție de gradul de reticulare și de porozitatea sa.

Faptul că în cazul tuturor catalizatorilor cercetați reacția de clormetilare are loc cu viteză suficient de mare și la 20°C (grade de clormetilare de 40-50 % pentru cantitățile optime de catalizator și o durată de reacție de 5 ore) confirmă afirmația că desfășurarea ei nu este condiționată de un prag minim de temperatură (ca de ex. în cazul sulfonării), sau dacă acest prag există, el se află situat cu mult sub 0°C^{385a} .

În absența catalizatorilor reacția practic nu are loc (v. tabela 9, p.67), gradul de clormetilare avînd ordinul de mărime 10^{-3} , conținutul de clor din copolimeri situîndu-se la limita preciziei determinării sale.

C. Efectul duratei de reacție, al gradului de reticulare și al porozității copolimerilor.

În continuarea investigațiilor s-a urmărit variația gradului de clormetilare în timp pentru o serie de copolimeri gel cu diferite grade de reticulare, precum și pentru o serie de copolimeri avînd porozități diferite. Clormetilările s-au efectuat cu CME și cantități constante de catalizator (ZnCl_2 , 0,45 moli/mol copolimer) la 50°C , excesul de CME variînd de la caz la caz, în funcție de coeficientul de umflare și de porozitatea copolimerilor, pentru a se asigura o fluiditate suficientă a masei de reacție în vederea unei agitări corespunzătoare.

Condițiile de reacție și rezultatele obținute pentru cele două serii de copolimeri sînt indicate în tabela 19 și fig.35, respectiv tabela 20 și fig.36.

Tabela 19. Cinetica clormetilării unor copolimeri gel avînd grade de reticulare diferite, cu CME și catalizator ZnCl_2 (0,45 moli/mol copolimer) la 50°C ; v. și fig.35.

Nr.crt.	Tip copolimer	Raport molar cop./CME	Timp de reacție, minute	%Cl	X
1.	Gx1	1/10	5	16,0	0,60
2.	"	"	15	18,5	0,72

Tabela 19 - continuare.

Nr.crt.	Tip copolimer	Raport molar cop./CME	Timp de reacție, minute	%Cl	X
3.	Gx1	1/10	30	20,0	0,79
4.	"	"	45	20,6	0,81
5.	"	"	60	21,0	0,83
6.	"	"	90	21,3	0,85
7.	"	"	120	21,8	0,89
8.	"	"	150	21,9	0,90
9.	"	"	180	22,0	0,91
10.	"	"	240	22,0	0,91
11.	Gx2	1/8	7,5	14,0	0,50
12.	"	"	15	16,0	0,60
13.	"	"	30	17,6	0,67
14.	"	"	45	18,6	0,72
15.	"	"	60	18,9	0,73
16.	"	"	90	19,2	0,76
17.	"	"	120	19,6	0,77
18.	"	"	180	19,7	0,78
19.	"	"	240	19,8	0,78
20.	Gx4	1/5,5	15	12,5	0,44
21.	"	"	30	14,6	0,53
22.	"	"	45	15,5	0,57
23.	"	"	60	16,2	0,62
24.	"	"	90	17,2	0,65
25.	"	"	120	17,8	0,68
26.	"	"	180	18,1	0,70
27.	"	"	240	18,2	0,70
28.	Gx8	1/2,5	15	5,5	0,17
29.	"	"	30	8,0	0,26
30.	"	"	45	9,8	0,34
31.	"	"	60	10,8	0,38
32.	"	"	90	12,3	0,43
33.	"	"	120	13,3	0,48
34.	"	"	180	14,2	0,51
35.	"	"	240	14,7	0,54

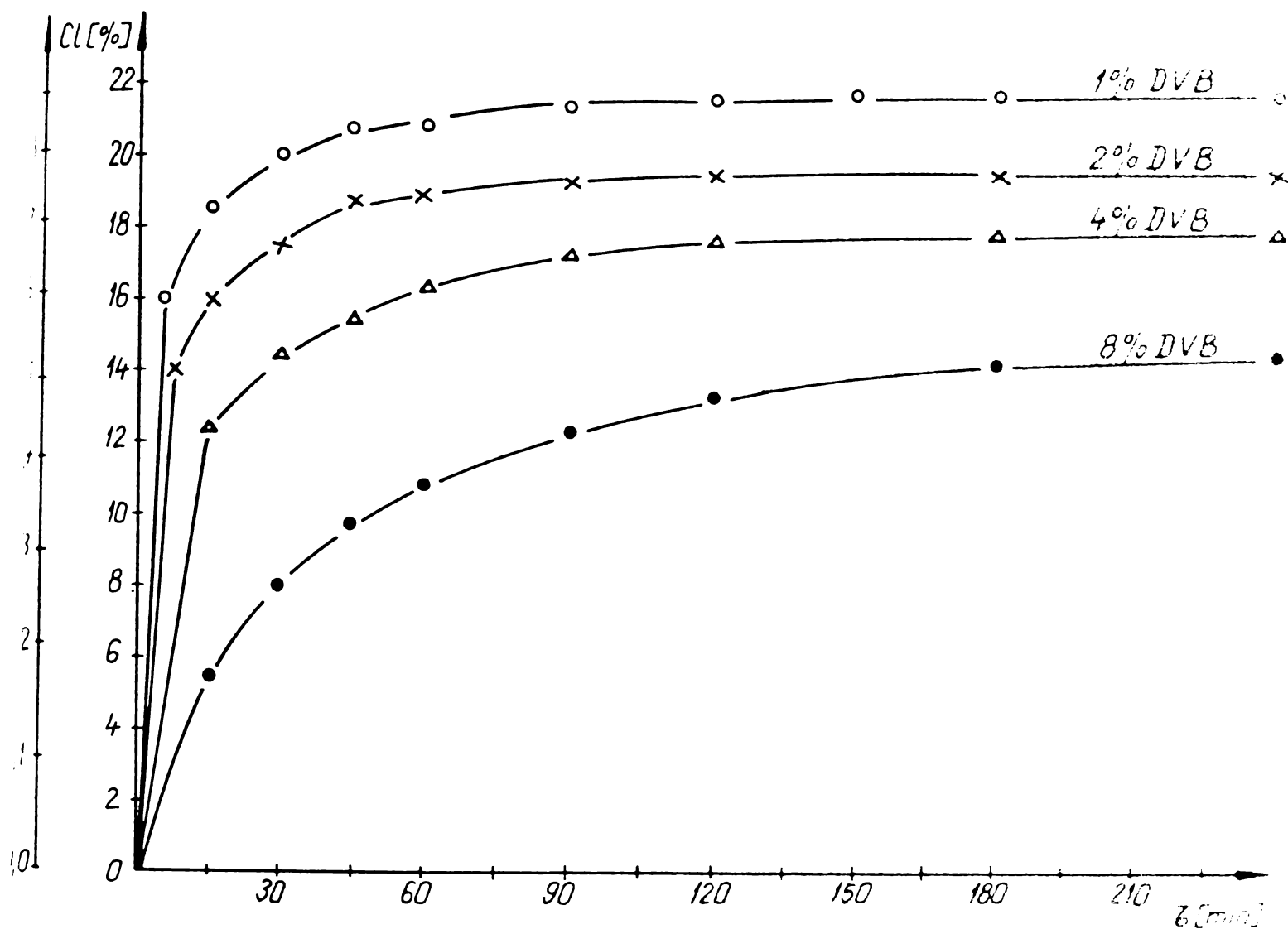


Fig.35. Cinetica clormetilării unor copolimeri gel având grade de reticulare diferite, cu CME și catalizator $ZnCl_2$ (0,45 moli/mol copolimer) la 50°C; ○ Gx1, raport molar copolimer/CME = 1 / 10; × Gx2, raport molar copolimer/CME = 1 / 8; ▲ Gx4, raport molar copolimer/CME = 1 / 5,5; ● Gx8, raport molar copolimer/CME = 1 / 2,5 (v.și tabela 19).

Tabela 20. Cinetica clormetilării unor copolimeri având porozități diferite, cu CME și catalizator $ZnCl_2$ (0,45 moli/mol copolimer) la 50°C; v.și fig.36.

Nr.crt.	Tip copolimer	Raport molar cop./CME	Timp de reacție, minute	Cl	k
1.	C ₄ -7/65	1/6,5	7,5	10,0	0,34
2.	"	"	15	11,8	0,41
3.	"	"	30	13,3	0,46
4.	"	"	45	14,7	0,54
5.	"	"	60	15,6	0,58

Tabela 20 - continuare

Nr.crt.	Tip copolimer	Raport molar cop./CME	Timp de reacție, minute	δCl	X
6.	C ₄ -7/65	1/6,5	90	16,6	0,64
7.	"	"	120	17,0	0,65
8.	"	"	180	17,5	0,67
9.	"	"	240	17,8	0,68
10.	P-8/16	1/4	7,5	6,0	0,19
11.	"	"	15	10,0	0,34
12.	"	"	30	12,3	0,43
13.	"	"	60	14,0	0,51
14.	"	"	90	14,8	0,54
15.	"	"	120	15,2	0,56
16.	"	"	180	15,8	0,59
17.	"	"	240	16,1	0,60
18.	Gx8	1/2,5	15	5,5	0,17
19.	"	"	30	8,0	0,26
20.	"	"	60	10,8	0,38
21.	"	"	90	12,3	0,43
22.	"	"	120	13,3	0,48
23.	"	"	180	14,2	0,51
24.	"	"	240	14,7	0,54

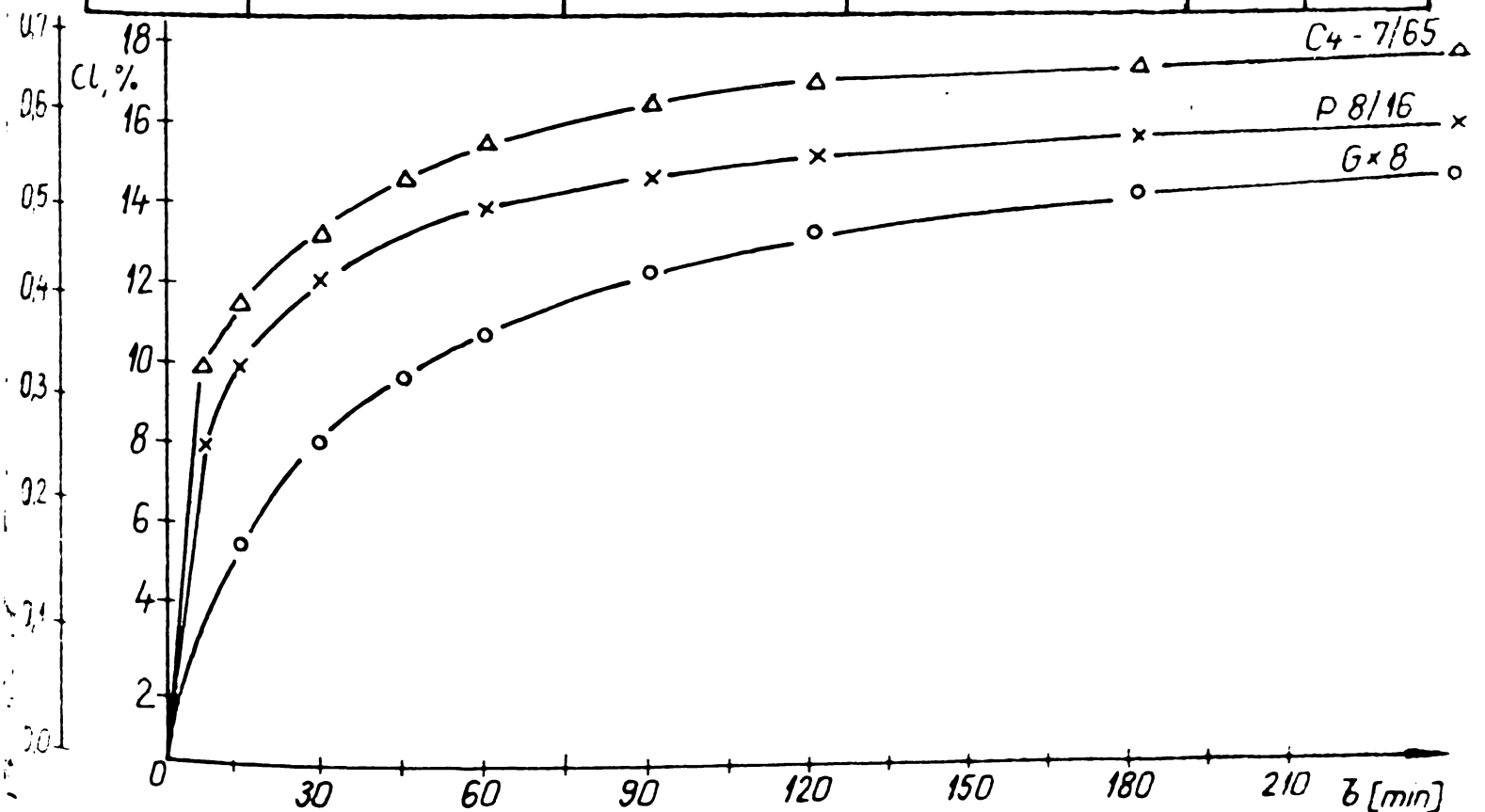


Fig.36. Cinetica clormetilării unor copolimeri având porozități diferite, cu CME și catalizator $ZnCl_2$ (0,45 moli/mol copolimer) la $50^\circ C$; Δ C₄-7/65, raport molar copolimer/CME=1/6,5; \times P-8/16, raport molar copolimer/CME=1/4; \circ Gx8, raport molar copolimer/CME=1/2,5; v. și tabela 20.

Rezultatele experimentale obținute indică faptul că în cazul clormetilării, în condiții identice, a unor copolimeri având grade de reticulare și porozități diferite gradul de clormetilare variază invers proporțional cu reticularea (fig.35) și direct proporțional cu porozitatea copolimerilor (fig.36).

Viteza de reacție este mai mare în perioada inițială, în special în cazul copolimerilor cu reticulare mică, respectiv porozitate mare, micșorându-se mult o dată cu progresarea reacției. În cazul copolimerului cu reticulare maximă și porozitate minimă (Gx8 în situația de față) variația vitezei de reacție în timp este mai redusă, dar încă sesizabilă. Acest fapt este ilustrat mai clar de datele din tabela 21, în care se indică pentru fiecare tip de copolimer în parte (pe baza datelor experimentale din tabela 19 și fig.35, respectiv tabela 20 și fig.36) timpul de reacție după care gradul de clormetilare atinge 90 % din valoarea la care se ajunge după 4 ore de reacție (considerată în mod convențional ca valoare maximă).

Tabela 21. Timpul de reacție după care gradul de transformare atinge 90 % din valoarea la care se ajunge după 4 ore de reacție în cazul clormetilării cu CME și catalizator $ZnCl_2$ (0,45 moli/mol copolimer), la 50°C, a unor copolimeri având grade de reticulare și porozități diferite; v. și tabelele 19 și 20 și fig.35 și 36.

Nr.crt.	Tip copolimer	Raport molar cop./CME	X_4 ore	$0,9 \cdot X_4$ ore	Timpul la care $X = 0,9 \cdot X_4$ ore (minute)
1.	Gx1	1/10	0,91	0,81	25
2.	Gx2	1/8	0,78	0,70	30
3.	Gx4	1/5,5	0,70	0,63	60
4.	Gx8	1/2,5	0,54	0,48	120
5.	P-8/16	1/4	0,60	0,54	90
6.	C_4 -7/65	1/6,5	0,68	0,61	75

Rezultatele din tabela 21 arată că în perioada inițială reacția are loc nestînjenit, dar după un anumit timp (și atingerea unei anumite conversii), cu atât mai scurt cu cât reticularea copolimerilor este mai mare și porozitatea lor mai redusă, viteza aparentă de reacție este micșorată, determinantă nemaifiind cinetica chimică propriu-zisă, ci fenomenul de difuziune a reactantului electrolit (complexul CME-catalizator) în interiorul granulelor. Perioada cinetică, în care reacția are loc nestînjenit, în cazul copolimerului cu reticulare minimă (Gx1) este suficient de lungă pentru a permite progresarea reacției până la un grad avansat de clormetilare, astfel încât după 25 minute se atinge deja 90 %

din conversia finală. Pe măsură ce gradul de reticulare a copolimerilor se mărește și rețeaua polimeră devine mai densă perioada cinetică se reduce, viteza de reacție efectivă fiind aproape de la început mai mică. Astfel, de exemplu, pentru copolimerul Gx8 gradul de clormetilare atinge doar după 120 minute 90 % din valoarea sa finală.

Rezultatele obținute concordă bine cu cele publicate de Esipov și colab.⁴³⁶ și Svetlov și colab.^{433,435,438}. Inițial clormetilarea copolimerilor decurge cvasiomogen, ca și cea a polistirenului liniar (solubil în mediul de reacție)⁴²⁸, fiind apoi încetinită de fenomene de difuziune intragranulare. Conform altor date de literatură difuziunea încetează să mai limiteze procesul doar în cazul copolimerilor având pori mari ($0,3 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5 \text{ \AA}$)⁴³⁸ sau în cazul în care reacția nu începe înainte de umflarea pînă la echilibru a copolimerilor în CME¹⁰⁴. Pentru comparație menționăm că dimensiunile porilor copolimerului C₄-7/65 sînt cuprinse între $1,5 \cdot 10^2$ și $12 \cdot 10^2 \text{ \AA}$, ele neîncadrîndu-se deci în domeniul în care este anulat efectul difuziunii.

După cum dovedesc datele experimentale prezentate în capitolul de față, reducerea gradului de reticulare, respectiv mărirea porozității copolimerilor supuși clormetilării au ambele ca efect creșterea gradului de transformare, scurtînd în același timp sensibil timpul de reacție. Cu toate acestea, și în acest caz trebuie să se facă un compromis; deși reducerea gradului de reticulare și mărirea porozității copolimerilor au ca efect atingerea unui grad avansat de clormetilare, respectiv obținerea unor anioniți cu capacități totale gravimetrice mari prin aminarea ulterioară a produselor clormetilate, în același timp crește coeficientul de umflare și umiditatea produselor (scade conținutul de substanță uscată raportat la unitatea de volum a anionitului umed), avînd ca efect reducerea capacității totale volumetrice și implicit și a capacității utile a produselor. Din aceste motive pentru obținerea tipurilor obișnuite de anioniți practic nu se utilizează copolimeri stiren-DVB cu reticulări mai mici de 4 % (de obicei 6-8 %).

D. Efectul excesului de clordimetileter.

În continuare am urmărit efectul excesului de CME în cazul clormetilării copolimerului C₄-7/65, copolimer care datorită porozității sale absoarbe o mare cantitate de CME, cu mult peste necesarul stoechiometric, ceea ce influențează negativ economicitatea procesului. Excesul de CME a fost variat prin înlocuire parțială cu 1,2 dicloretan, agent de umflare bun pentru copolimeri, inert în timpul reacției și cu un punct de fierbere mai mare decît cel al CME, neimpunînd restricții de temperatură suplimentare în conducerea reacției. Rezultatele obținute sînt în-

dicat în tabela 22.

Tabela 22. Efectul înlocuirii parțiale a CME cu 1,2 diclor-
etan la clormetilarea copolimerului macroporos C₄-7/65, timp de 5 ore la
55°C, în prezența diferiților catalizatori.

Raport molar cop./CME/DCE	% Cl, (X)			
	ZnCl ₂ 0,45 moli/ mol cop.	SnCl ₄ 0,25 moli/ mol cop.	AlCl ₃ 0,65 moli/ mol cop.	FeCl ₃ 0,25 moli/ mol cop.
1/7/0	19,1 (0,75)	18,25 (0,71)	18,5(0,73)	21,3 (0,87)
1/6/1	19,2 (0,76)	18,3 (0,71)	18,4(0,73)	21,5 (0,88)
1/5/2	19,0 (0,74)	18,1 (0,70)	18,5(0,73)	21,2 (0,86)
1/4/3	18,7 (0,73)	17,9 (0,69)	18,2(0,70)	20,0 (0,80)
1/3/4	17,9 (0,69)	17,7 (0,67)	17,5(0,66)	19,5 (0,77)
1/2/5	14,5 (0,52)	15,4 (0,57)	14,8(0,54)	15,7 (0,58)

Se poate observa că atâta timp cât excesul de CME este asigurat (raport molar CME/copolimer min.3/1, față de cel stoichiometric de 2/1, v. ecuațiile 2.20-2.22, p.65,66), cantitatea de CME nu influențează reacția, aceasta având ordinul 0 față de CME (pseudounimoleculară) și depinzând doar de concentrația catalizatorului.

Rezultatele de mai sus sugerează posibilitatea înlocuirii parțiale a CME cu agenți de umflare inerti în scopul creșterii eficienței economice a procesului, posibilitate menționată de altfel și în unele brevete mai vechi⁴²⁹⁻⁴³¹. Acești agenți inerti pot fi hidrocarburi alifatice sau amestecuri ale acestora (ex. eterul de petrol) sau derivați alifatici halogenați, cel mai indicat părînd a fi 1,2 dicloretanul datorită prețului de cost mai redus (cca. 50 % din cel al diclormetanului) și punctului de fierbere relativ ridicat (comparativ cu cel al CME și al diclormetanului). Cu toate acestea aplicarea la scară industrială a acestei soluții trebuie abordată cu precauție, întrucît implică o serie de probleme noi, cum ar fi cele legate de necesitatea recuperării agentului inert după clormetilare, de spălarea produsilor clormetilați și de poluarea mediului, probleme a căror dificultate de rezolvare poate anula complet efectul economic favorabil obținut prin reducerea consumului specific de CME. Asupra acestor aspecte se va reveni însă mai tîrziu.

E. Efectul prezenței apei.

Deși se cunoaște efectul în general perturbant al apei asupra reacțiilor Friedel-Crafts⁴¹⁸, considerente de ordin practic au dus la necesitatea studierii acestui efect în cazul concret al clormetilării copo-

limerilor stiren-DVB cu CME și catalizatori acizi Lewis datorită faptului că CME se obține concomitent cu o soluție apoasă saturată de HCl (v.cap.2.1.2.), iar separarea celor două faze (care a pus unele probleme la scară industrială datorită acțiunii toxice și corozive deosebit de puternice a CME) poate conduce la introducerea accidentală a apei în amestecul de reacție la clormetilare.

Efectul apei asupra desfășurării reacției a fost urmărit efectuând clormetilarea copolimerului gel Gx7 cu CME și catalizator $ZnCl_2$, respectiv $AlCl_3$, introducând în sistem cantități controlate de apă sub formă de soluție HCl 32 % (pentru a se evita hidroliza halogenoeterului). Condițiile de reacție și rezultatele obținute sînt indicate în tabelele 23 și 24, iar în fig.38 este reprezentată grafic variația gradului de clormetilare în funcție de cantitatea de apă introdusă (exprimată în % volume față de CME).

Tabela 23. Efectul apei (adăugată ca soluție HCl 32 %) asupra gradului de transformare la clormetilarea copolimerului Gx7 cu CME și catalizator $ZnCl_2$ (timp de reacție 5 ore, temperatură $55^{\circ}C$, raport molar copolimer/CME/ $ZnCl_2$ = 1/3/0,45).

Nr.crt.	HCl 32 % (% vol.fățã de CME)	% Cl	X
1.	0	17,9	0,69
2.	2	11,0	0,38
3.	5	3,5	0,10
4.	8	0,9	0,03
5.	10	0,5	0,01

Tabela 24. Efectul apei (adăugată ca soluție HCl 32 %) asupra gradului de transformare la clormetilarea copolimerului Gx7 cu CME și catalizator $AlCl_3$ (timp de reacție 5 ore, temperatură $55^{\circ}C$, raport molar copolimer/CME/ $AlCl_3$ = 1/3/0,70); v. și fig.38.

Nr.crt.	HCl 32 % (% vol.fățã de CME)	% Cl	X
1.	0	18,5	0,73
2.	1,5	14,0	0,51
3.	3,5	11,0	0,38
4.	7	7,4	0,24
5.	10	5,0	0,16

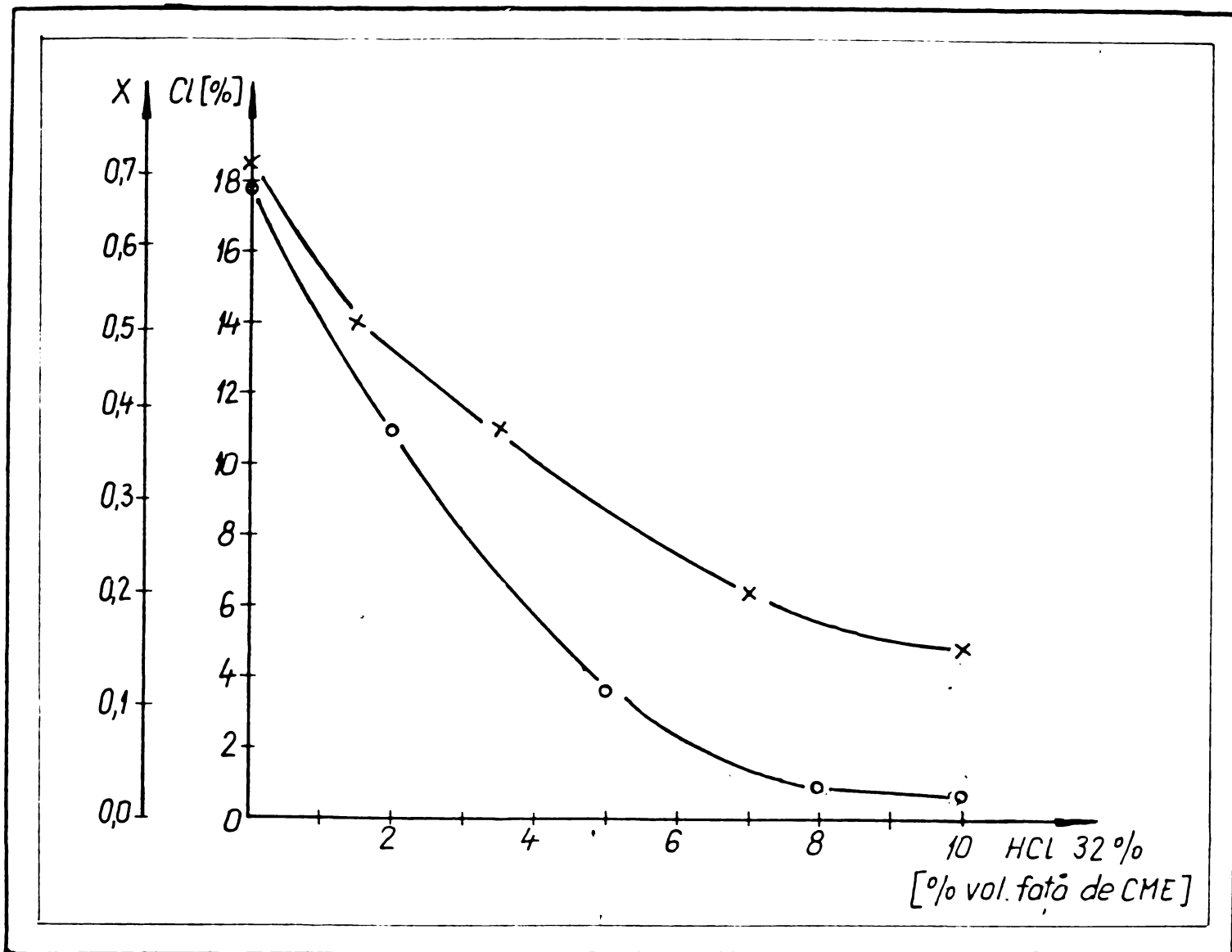


Fig.38. Variația gradului de transformare în funcție de cantitatea de apă adăugată ca soluție HCl 32 % la clormetilarea copolimerului Gx7 (timp de reacție 5 ore, temperatură 55°C; o cop./CME/ZnCl₂ = 1/3/0,45; x cop./CME/AlCl₃ = 1/3/0,70); v. și tabelele 23 și 24.

Rezultatele prezentate atestă influența nefavorabilă a prezenței apei asupra desfășurării reacției de clormetilare a copolimerilor stiren-DVB cu CME și catalizatori acizi Lewis, influență ce se manifestă deja la prezența unor cantități relativ mici de apă în amestecul de reacție. Diferența (aparent sensibilă) între situațiile când se utilizează ZnCl₂ sau AlCl₃ drept catalizator (v. fig. 38) se explică prin faptul că aceștia au fost introduși în cantități diferite în masa de reacție (0,45 moli/mol copolimer și respectiv 0,70 moli/mol copolimer, corespunzând valorilor optime determinate anterior). S-a dovedit astfel necesitatea separării cât mai nete a CME de stratul apos inferior rezultat ca produs secundar la sinteza sa și a cărui prezență în cantități relativ mici în masa de reacție duce la dezactivarea catalizatorului de clormetilare. În condițiile în care în instalația industrială ajung totuși mici cantități de soluție de HCl în rezervorul de depozitare a CME, acumulându-se la partea sa inferioară, de unde se și alimentează reactorul de clormetilare, este mai avantajos ca acesta din urmă să aibe un volum cât mai

mare (pentru a putea prelua șarje cât mai mari), situație în care cantitatea de soluție HCl ce poate ajunge accidental a mai redusă relativ la cantitatea de CME utilizată la o încărcare, diminuându-se astfel riscul rebutării unor șarje. Această concluzie și-a găsit confirmarea și în practică: pe măsură ce producția anioniților a evoluat, s-au utilizat reactoare de clormetilare din ce în ce mai mari (ajungându-se de la reactoare de 250 l în instalația pilot la reactoarele emailate actuale de 8000 l), constatându-se o proporționalitate inversă între frecvența de apariție a unor șarje rebutate și volumul reactoarelor, îmbunătățire datorată, cel puțin în parte creșterii volumului util al acestora din urmă.

2.2.1.2. Incercări de valorificare a soluțiilor reziduale de la clormetilarea copolimerilor stiren-DVB.

După cum s-a arătat, clormetilarea copolimerilor stiren-DVB se efectuează în prezența unui exces de CME, acesta îndeplinind atât rolul de reactant, cât și cel de agent de umflare a copolimerilor supuși reacției. Excesul de CME necesar umflării copolimerilor și asigurării unei fluidități suficiente a amestecului de reacție în vederea unei bune agitări este uneori considerabil de mare (putându-se ajunge până la rapoarte molare CME/copolimer de 10/1 față de cel stoichiometric de 2/1), variind în funcție de gradul de reticulare și porozitatea copolimerilor. Avându-se în vedere prețul ridicat al CME și dificultățile legate de obținerea și manipularea sa (acțiune toxică și corozivă deosebit de puternică^{449,449a,499,450}), precum și faptul că buna desfășurare a reacției este asigurată deja de prezența unui mic exces de CME (raport molar copolimer/CME=1/3, v. tabela 22, p.85) în condițiile adăugării unor agenți de umflare inerti, utilizarea acestora pare să constituie o soluție avantajoasă de rentabilizare a procesului. Cu toate acestea dificultățile tehnologice noi ce apar o dată cu utilizarea agenților de umflare inerti fac ca această soluție aparent atât de avantajoasă să fie foarte rar aplicată industrial. De cele mai multe ori se preferă introducerea CME în cantitatea impusă de caracteristicile copolimerilor, urmată de distrugerea sa prin hidroliză sau alcooliză la terminarea reacției, soluție menționată de altfel și în marea majoritate a brevetelor referitoare la obținerea anioniților polistirenici. Această situație este însă oneroasă din punct de vedere economic, întrucât într-o primă fază a procesului se sintetizează CME, pentru ca apoi o mare parte din el să fie descompus (în general prin inverse reacției de formare), rezultând cu această ocazie o mare cantitate de ape reziduale acide cu conținut de substanțe organice (metilal, metanol, formaldehidă) și HCl gazos, produșii de hidroli-

ză nefiind valorificați corespunzător.

Un număr foarte redus de brevete tratează și aspectele tehnologice ale fabricării anioniților, marea lor majoritate revendicând doar rețetele de lucru și parametrii procesului. Printre puținii care au avut o preocupare serioasă în direcția valorificării soluțiilor reziduale de la clormetilarea copolimerilor strien-DVB se numără cercetătorii de la C.K. Bitterfeld (Wolfen)-R.D.G., care au elaborat și brevetat o serie de procedee în scopul recuperării excesului de CME utilizat la clormetilare, după cum urmează:

- adăugarea de formaldehidă sau de substanțe ce eliberează formaldehida și (eventual) de metanol și (sau) metilal la soluția reziduală de la clormetilare, urmată de saturare cu HCl gazos (eventual în prezența unor substanțe deshidratante, cum ar fi CaCl_2 anh.) și separarea fazelor, obținându-se ca strat superior CME de cca. 92 %, utilizabil ca atare în reacția de clormetilare^{517, 518};

- trecerea unui curent de gaz (azot, aer, dar de preferință HCl gaz) prin soluția reziduală de la clormetilare, la temperaturi cuprinse între 0 și 60°C, urmată de introducerea acestui curent de gaz (ce antrenează CME din soluția reziduală) în sistemul de producție a CME din materii prime proaspete⁵¹⁹; CME recuperat poate fi colectat și separat, prin condensare, înainte de introducerea gazului în instalația de sinteză a CME.

Aceste procedee prezintă fără îndoială un interes practic deosebit, dar au marele inconvenient că necesită HCl gazos, ce nu stă la dispoziție întotdeauna.

Pornind de la inexistența HCl de sinteză pe platforma C.Ch. Victoria și de la inconvenientele producerii HCl gazos din soluție 32 % prin desorbție cu ajutorul acidului sulfuric concentrat (metodă ineficientă la scară industrială) am căutat un procedeu de valorificare a reziduiilor de la clormetilarea copolimerilor care să nu implice utilizarea HCl gazos.

Se menționează faptul că recuperarea CME din aceste rezidii prin simplă distilare nu dă rezultatele scontate, halogenoeterul descompunându-se la încălzire în prezența catalizatorilor Friedel-Crafts cu eliberare de HCl și formare de polioximetilene, prezența FeCl_3 ducând chiar la formare de clorură de metil, metilal și 1,2 diclorodimetileter⁵²⁰.

Intrucât la terminarea reacției de clormetilare fluiditatea masei de reacție este redusă, cea mai mare parte a excesului de CME fiind înglobat în interiorul perlelor de produs clormetilat, separarea lichidului prin filtrare în vederea prelucrării ulterioare oferă rezultate modeste; filtrarea sub vid este exclusă datorită tensiunii de vapori mari a CME (200 mm Hg la 25°C⁵²¹). Rezultate mai bune pare să ofere separarea lichidului prin centrifugare, apărând în schimb și problema rezistenței

la coroziune a centrifugilor în mediul respectiv.

La baza procedurii de recuperare a excesului de CME propus în capitolul de față au stat în plus și următoarele considerente:

- fluiditatea masei la terminarea reacției poate fi îmbunătățită prin adăugarea unui lichid care să nu descompună excesul de CME;
- soluția reziduală de la clormetilare constă practic în CME impurificat cu catalizator și o mică cantitate de metilal (v.ec.2.22,p.66);
- CME nu hidrolizează în prezența soluțiilor apoase concentrate de HCl,dizolvându-se doar parțial în acestea (v.cap.2.1.2.);
- CME dizolvat în soluții apoase concentrate de HCl poate fi recuperat din acestea prin distilare,fără a se descompune (v.cap.2.1.2.);
- CME poate fi sintetizat cu bune rezultate prin hidroclorurarea cu HCl gaz a unui amestec echimolecular de metilal și formaldehidă;
- la distilarea soluțiilor apoase concentrate de HCl se elimină mai întâi HCl gazos pînă cînd concentrația scade la nivelul corespunzător azeotropului H₂O-HCl (azeotrop negativ,20,22 % HCl,p.f.108,58°C⁵²²);

Avînd în vedere cele de mai sus,precum și rezultatele obținute la distilarea stratului inferior obținut ca subprodus la sinteza CME (v.cap.2.1.2.) propunem recuperarea excesului de CME utilizat la clormetilarea copolimerilor stiren-DVB prin adăugarea în masa de reacție,la terminarea acesteia și după răcire la 25-30°C,a unei cantități de soluție apoasă concentrată de HCl (de preferință chiar stratul inferior rezultat la sinteza CME) și a unei soluții concentrate de formaldehidă,urmată de încălzirea progresivă,sub agitare,pînă la temperatura de 80-90°C și colectarea produselor volatile după condensare.In vederea închiderii complete a bilanțului de HCl pe instalație cantitatea de soluție concentrată de HCl introdusă în sistem va fi egală cu cea rezultată ca subprodus concomitant cu cantitatea de CME utilizată inițial pentru clormetilare,în acest fel realizîndu-se și o colaborare avantajoasă a fazelor de sinteză a CME și clormetilare a copolimerilor.

Astfel,la încălzirea masei de reacție după introducerea stratului inferior rezultat la sinteza CME și a soluției concentrate de formaldehidă au loc concomitant următoarele fenomene:distilarea excesului de CME neconsumat pentru clormetilare (inclusiv a celui înglobat în perlele de produs clormetilat),distilarea CME dizolvat în soluția apoasă de HCl rezultată ca subprodus la sinteza sa,eliberarea de HCl din această soluție,formarea de CME prin reacția sa cu metilal și formaldehidă și distilarea sa din sistem.Se realizează astfel atât recuperarea CME dizolvat în stratul inferior rezultat la sinteza sa,cît și cea a excesului utilizat la clormetilarea copolimerilor,concentrația CME obținut pe această cale nefiind inferioară celei a produsului obținut prin sinteză și putînd fi utilizat la o nouă clormetilare direct sau în amestec cu CME proaspăt.Ca

reziduu al distilării rămâne produsul clormetilat și o soluție apoasă de HCl cu compoziția apropiată de cea a azeotropului H_2O-HCl , care mai conține și catalizatorul utilizat la clormetilare. Prin aceasta se simplifică și următoarea fază a procesului, de spălare a produsului clormetilat, fiind necesare cantități mai mici de metanol și apă pentru spălare și rezultând implicit un volum mai mic de ape reziduale acide. Această fază poate fi ușurată și mai mult prin separarea produsului clormetilat de faza lichidă prin centrifugare, operație condiționată însă de disponibilitatea unor centrifugi rezistente la acțiunea corozivă a HCl și CME (de ex. din Hastelloy B).

Pentru exemplificare în tabela 25 se indică rezultatele obținute pe această cale la recuperarea excesului de CME în urma clormetilării copolimerului macroporos $C_4-7/65$ (raport molar cop./CME/ $ZnCl_2$ = 1/6,35/0,45 timp de reacție 5 ore, temperatură $55^{\circ}C$). Concentrația CME recuperat a fost de 94 %, fiind practic identică cu cea a produsului introdus inițial în reacție (95 %). Analizând datele din tabela 25 se poate observa gradul avansat de recuperare realizat: dacă din cantitatea totală de CME recuperat se scade cea provenită doar din acidul clorhidric rezidual de la sinteza CME (cca. 115 g), rezultă că s-a recuperat cca. 60 % din cantitatea introdusă în reacție inițial, ceea ce reprezintă de fapt cca. 80 % din excesul rămas neconsumat.

Fig. 39 și 40 ilustrează schematic faza de clormetilare a copolimerilor fără și respectiv cu recuperarea excesului de CME.

Procedeul descris mai sus a fost brevetat¹⁷ și aplicat pe instalația industrială de fabricare a anioniților de la C.Ch. Victoria, având în primul an de aplicare o eficiență economică postcalculată de 4 milioane lei ca urmare a reducerii consumului specific de CME (respectiv de HCl, H_2SO_4 , CH_3OH și CH_2O) și contribuind în același timp la mărirea capacității de producție și la reducerea poluării apelor de pe platformă.

Tabela 25. Rezultatele obținute la recuperarea excesului de CME în urma clorometilării copolimerului macroporos C₄-7/65 (raport molar cop./CME/ZnCl₂ = 1/6,35/0,45; timp de reacție 5 ore, temperatură 55°C).

Materii prime introduse inițial, g	Compoziția lichidului la terminarea reacției (%), faz-cromatografic).	Cantitatea de soluție conc. HCl (strat inferior rezultat la sinteza CME) introdusă la terminarea reacției, g.	Cantitatea de soluție conc. CH ₂ O (50%) introdusă la terminarea reacției, g.	Cantitatea de distilat colectată până la încălzirea masei la 90°C, g	Compoziția rezidului lichid
Copolimer 106	CME 75	350	70	415	HCl 23
CME (95%) 540	metilal 20				H ₂ O 72
Zn Cl ₂ 60	CH ₂ O+HCl 3				CH ₃ OH+
	CH ₃ OH 2				CH ₂ O 5

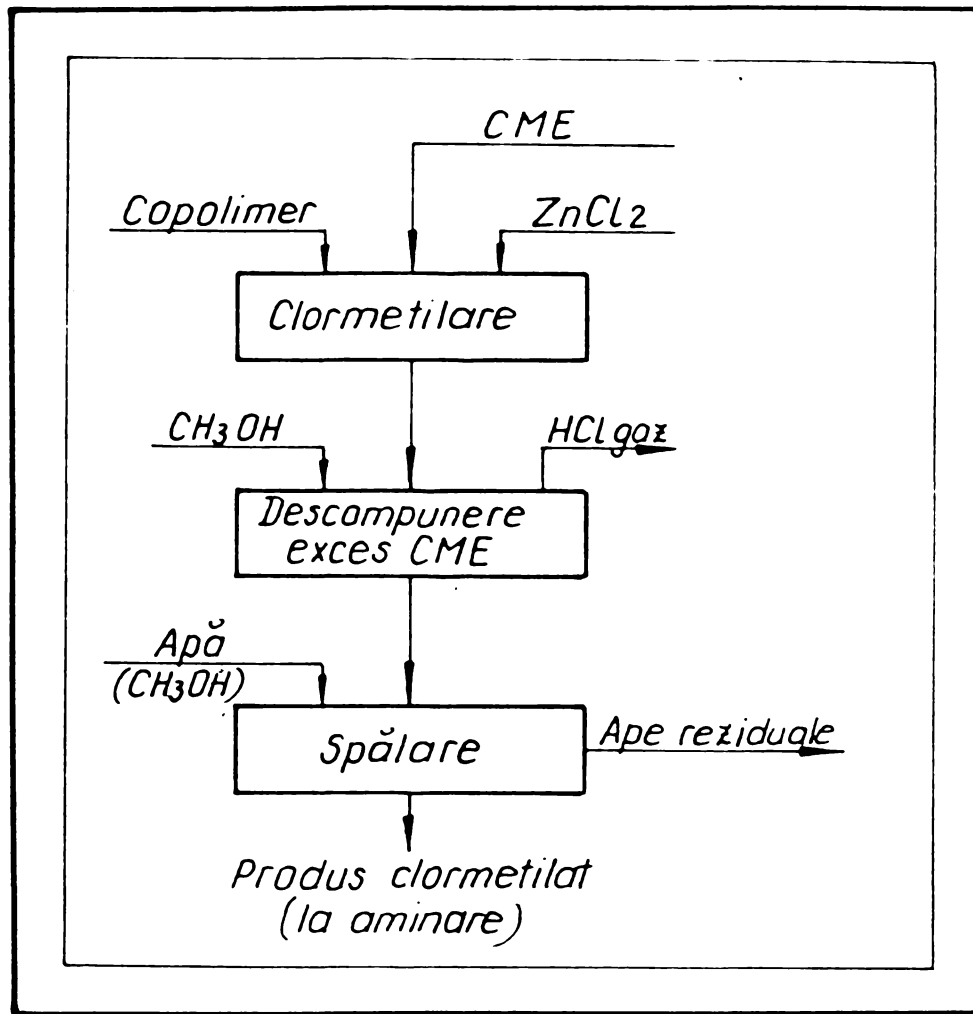


Fig.39.Clormetilarea copolimerilor stiren-DVB fără recuperarea excesului de CME (reprezentare schematică),

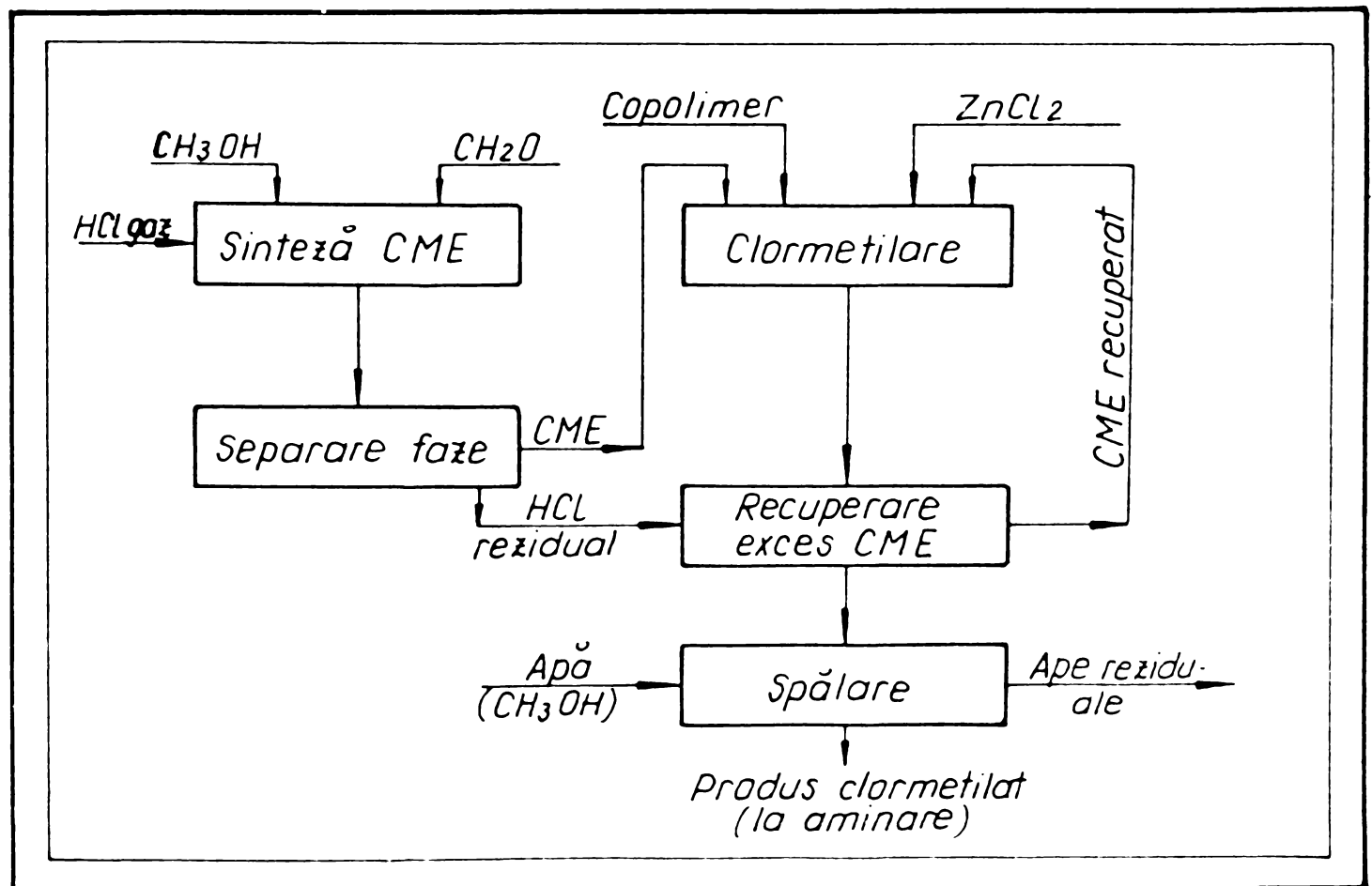


Fig.40.Clormetilarea copolimerilor stiren-DVB cu recuperarea excesului de CME (reprezentare schematică).

2.2.2. Clormetilarea cu clordimetileter catalizată de H_2SO_4 .

Deși în literatură se menționează posibilitatea utilizării acizilor protonici ($HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, HSO_3Cl, CH_3COOH$) drept catalizatori la clormetilarea cu CME a unor compuși aromatici și heteroaromatici^{416,418,523-9} există în mod surprinzător foarte puține date referitoare la clormetilarea copolimerilor stiren-DVB în aceste condiții^{514,530}.

Inlocuirea acizilor Lewis cu acidul sulfuric drept catalizator în această reacție ar prezenta următoarele avantaje, de loc neglijabile:

- accesibilitate ușoară și preț de cost scăzut în cazul H_2SO_4 ;
- posibilitatea de a reduce excesul de CME necesar reacției, H_2SO_4 fiind lichid și contribuind la mărirea fluidității masei de reacție.

Având în vedere cele de mai sus am studiat clormetilarea unor copolimeri stiren-DVB gel cu grade de reticulare diferite (0,5-8,0 % DVB) și a copolimerului macroporos $C_4-7/65$ cu CME, catalizată de H_2SO_4 , în scopul determinării condițiilor optime de reacție și al stabilirii oportunității practice de înlocuire a acizilor Lewis prin H_2SO_4 în cadrul acestui proces.

Rezultatele obținute la clormetilarea copolimerului gel Gx7 (7 % DVB) cu CME (2,5 moli/mol cop.), timp de 4 ore la $59^\circ C$ și utilizând cantități variabile de H_2SO_4 (0,5-4,0 moli/mol cop.) drept catalizator sînt indicate în tabela 26, variația gradului de clormetilare în funcție de cantitatea de H_2SO_4 fiind reprezentată grafic în fig.41. Acidul sulfuric utilizat a avut în toate cazurile concentrația de 98 %.

Tabela 26. Rezultatele obținute la clormetilarea copolimerului Gx7 cu CME (2,5 moli/mol cop.), timp de 4 ore la $59^\circ C$, utilizînd cantități variabile de H_2SO_4 98 % (0,5-4,0 moli/mol cop.) drept catalizator.

Nr. crt.	Raport molar cop./ H_2SO_4	%Cl	X
1.	1/0,5	11,0	0,38
2.	1/1,0	13,0	0,47
3.	1/1,5	14,5	0,53
4.	1/2,0	16,0	0,60
5.	1/2,5	17,1	0,65
6.	1/3,0	16,0	0,60
7.	1/3,5	15,3	0,57
8.	1/4,0	15,0	0,55

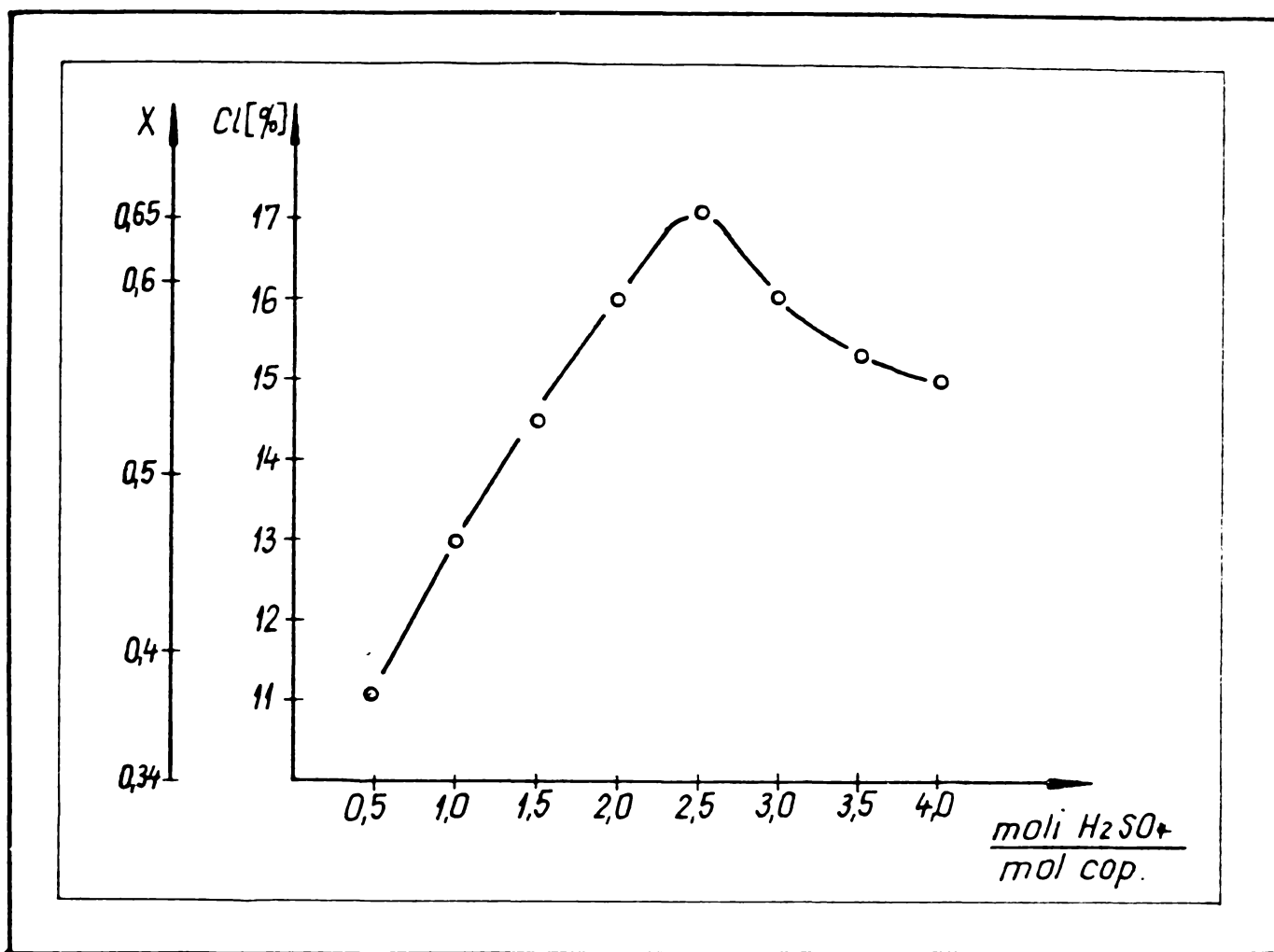


Fig.41. Variația gradului de clormetilare în funcție de cantitatea de catalizator (H_2SO_4 98 %) la clormetilarea copolimerului Gx7 (timp de reacție 4 ore, temperatură $59^\circ C$, raport molar cop./CME=1/2,5); (v. și tabela 26).

După cum rezultă din tabela 26 și fig.41, cantitatea optimă de catalizator în acest caz se situează în jurul valorii de 2,5 moli H_2SO_4 / mol copolimer.

În ceea ce privește cinetica clormetilării copolimerului Gx7 catalizată de H_2SO_4 la raportul molar copolimer/CME/ H_2SO_4 =1/2,5/2,5 și temperatura de $59^\circ C$ (v. tabela 27 și fig.42), aceasta este similară cu cea a reacției catalizate de $ZnCl_2$ (pentru comparație vezi fig.35, p.81).

Tabela 27. Cinetica clormetilării copolimerului Gx7 cu CME și catalizator H_2SO_4 (raport molar copolimer/CME/ H_2SO_4 =1/2,5/2,5; temperatură $59^\circ C$); v. și fig.42.

Nr.crt.	Timp de reacție, minute	%Cl	X
1.	30	8,0	0,27
2.	60	12,0	0,42
3.	90	13,5	0,50
4.	120	14,3	0,51
5.	180	15,2	0,56

Tabela 27-continuare.

6.	240	15,8	0,58
7.	300	16,2	0,62
8.	360	16,7	0,64
9.	420	17,1	0,65
10.	480	17,2	0,65

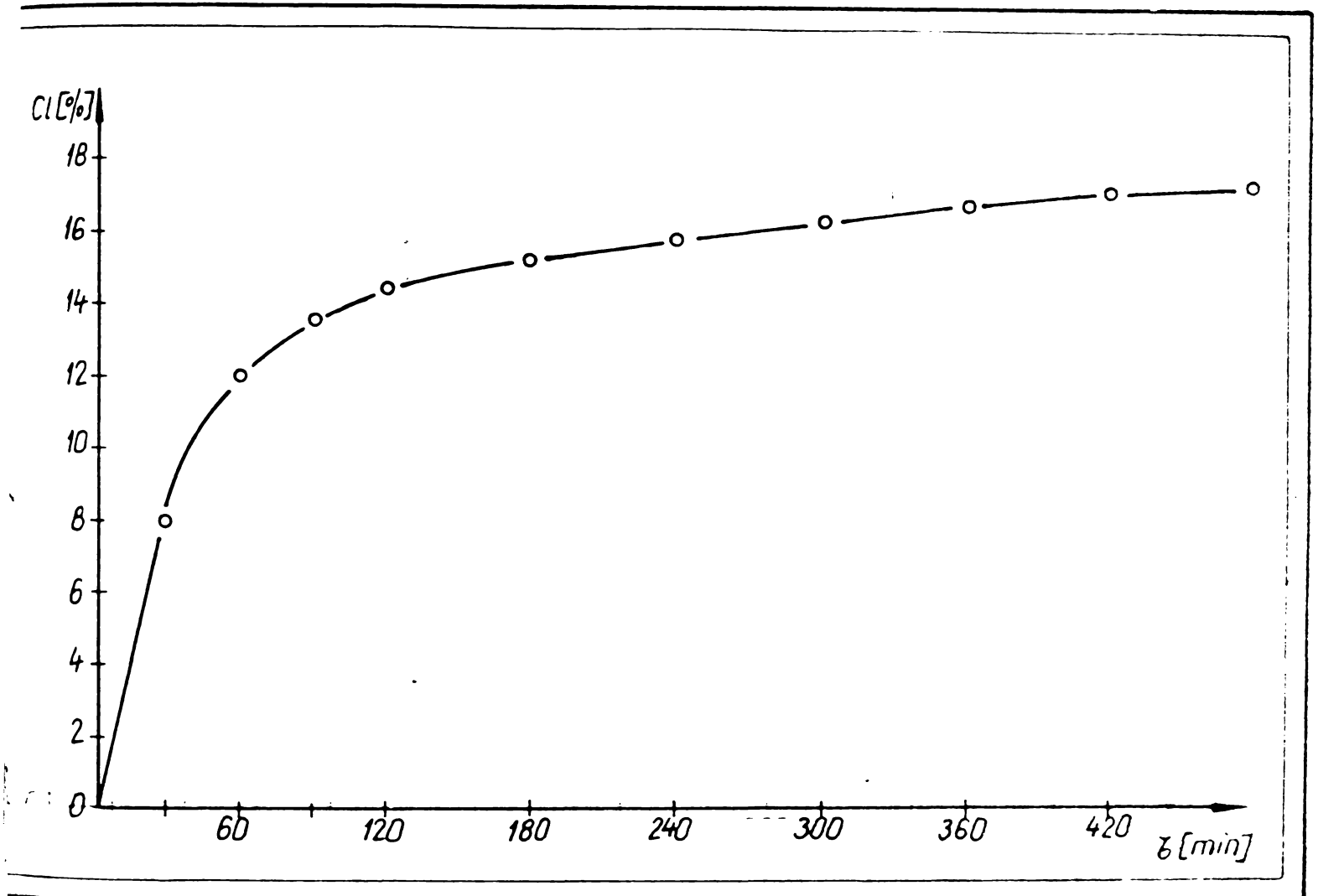


Fig.42.Cinetica clormetilării copolimerului Gx7 cu CME și catalizator H_2SO_4 98 % (raport molar cop./CME/ H_2SO_4 =1/2,5/2,5; temperatură de reacție $59^\circ C$); v. și tab.27.

Intrucât gradul de clormetilare maxim realizat în cazul utilizării H_2SO_4 drept catalizator este comparativ mai redus decât în cazul catalizei cu acizi Lewis (v.cap.2.2.1.1.fig.28-31), s-a încercat mărirea acestuia prin utilizarea a doi catalizatori diferiți, și anume $FeCl_3$ și H_2SO_4 . Pentru a se putea pune în evidență efectul fiecărui catalizator, în parte, aceștia au fost introduși în sistem în momente diferite ($FeCl_3$ de la început, iar H_2SO_4 după 3 ore de reacție), determinându-se gradul de clormetilare atins după diferite intervale de timp. Rezultatele obținute sînt indicate în tabela 28 și reprezentate grafic în fig.43 (curba 2). Pentru comparație s-a efectuat și clormetilarea aceluiași copolimer catalizat

doar de H_2SO_4 , rezultatele pentru acest caz fiind indicate în tabela 27 și reprezentate grafic în aceeași figură (fig.43, curba 1).

Intrucât $FeCl_3$ reprezintă un catalizator deosebit de activ, favorizând reticularea suplimentară a copolimerului prin reacția Friedel-Crafts inter-lanțuri (v. și cap. 2.2.1.1., fig. 31 și 2.2.1.2., fig. 34), în cazul utilizării $FeCl_3 + H_2SO_4$ reacția s-a condus la o temperatură mai redusă ($40^\circ C$). Porțiunea întreruptă a curbei 2 din fig. 43 indică modul în care ar fi evoluat reacția în absența H_2SO_4 .

Tabela 28. Clormetilarea copolimerului Gx7 cu CME sub acțiunea catalitică combinată a $FeCl_3$ și H_2SO_4 98 % (raport molar cop./CME/ $FeCl_3/H_2SO_4 = 1/3/0,2/1,25$; temperatură $40^\circ C$; H_2SO_4 s-a introdus în sistem după 180 minute de la începerea reacției).

Nr. crt.	Timp de reacție, minute	% Cl	X
1.	30	12,5	0,44
2.	60	13,3	0,48
3.	90	14,0	0,51
4.	120	14,3	0,52
5.	180	14,6	0,54
6.	210	17,6	0,67
7.	240	19,1	0,75
8.	300	20,5	0,80
9.	360	20,8	0,82
10.	420	20,9	0,82

Modificarea bruscă a alurei curbei 2 din fig. 43 indică o schimbare a mecanismului și cineticii de reacție, aceasta având loc o perioadă de timp cu viteză mărită, iar gradul de clormetilare final este sensibil mai mare decât cel realizat la utilizarea separată a $FeCl_3$ sau a H_2SO_4 . Cu toate acestea, după cum se va vedea, utilizarea combinată a $FeCl_3$ și H_2SO_4 drept catalizatori de clormetilare nu este recomandabilă pentru clormetilarea copolimerilor gel având reticulare normală (4-8 % DVE), ea având ca efect secundar și o puternică reticulare suplimentară care poate fi atât de pronunțată încât să împiedece buna desfășurare a reacției ulterioare de aminare a produșilor clormetilați.

În ceea ce privește mecanismul clormetilării cu CME catalizată de H_2SO_4 , acesta diferă de cel al reacției catalizate de acizii Lewis. Comportarea CME față de acidul sulfuric concentrat, prezentată în cap. 2.1.3., constituie o dovadă a faptului că agentul de clormetilare este, cel puțin în parte, 1,2-diclorodimetileterul (BCME), format prin acțiunea H_2SO_4 asupra

CME (de altfel reacția CME cu SO_3 constituie o metodă preparativă a clorometil-metil-sulfatului⁵³¹). Spectrele RMP din fig.25 (p.60-62) indică de asemenea și formarea în mici cantități a acetalului alcoolului clorometilic ipotetic, $(\text{ClCH}_2\text{O})_2\text{CH}_2$, care constituie și el un agent de clormetilare activ⁵³².

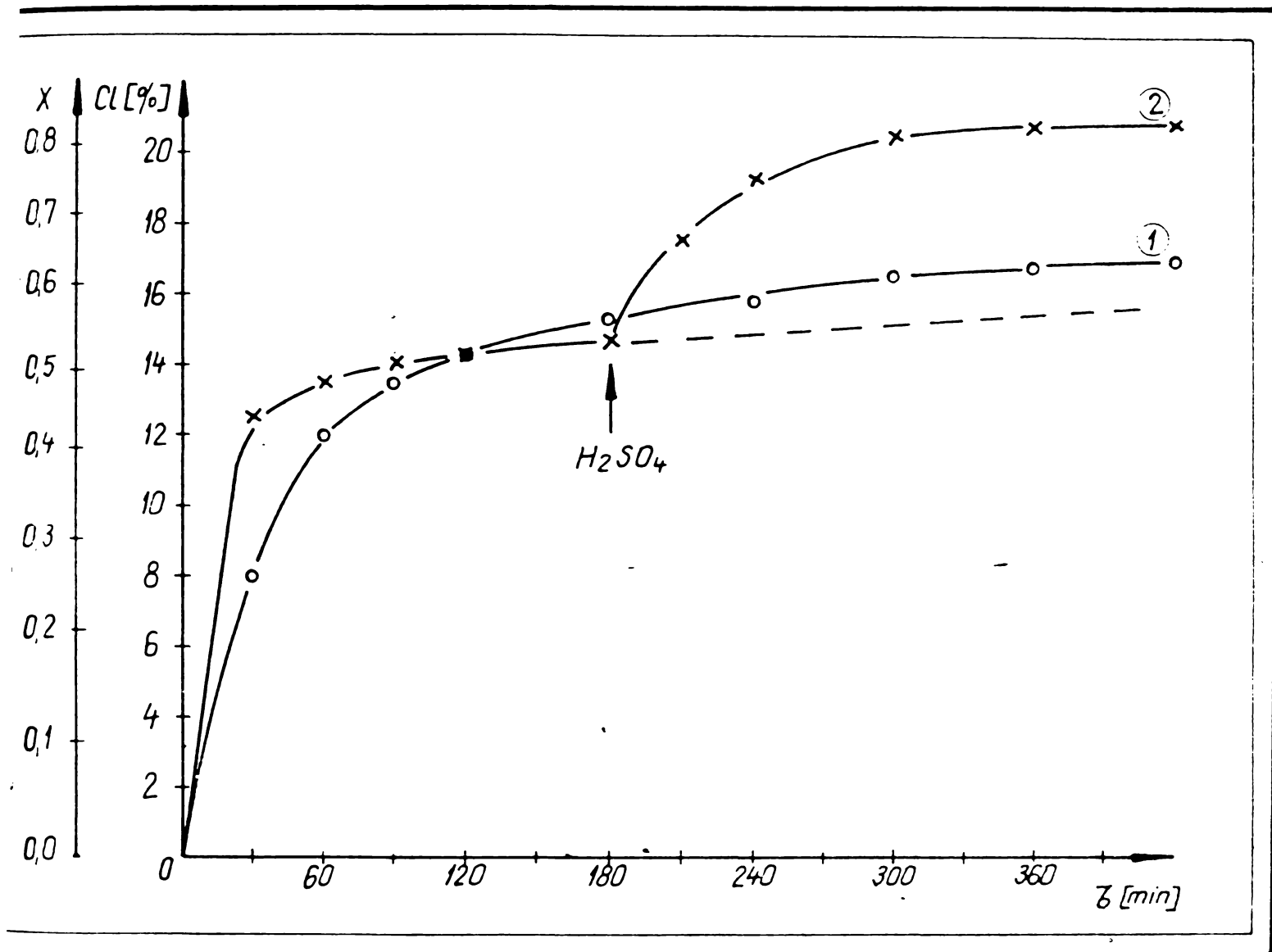
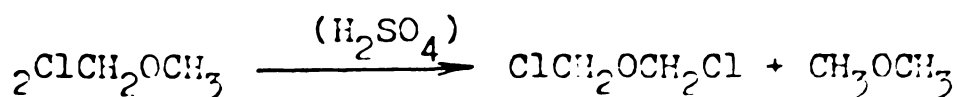
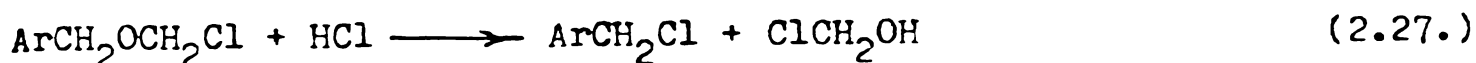
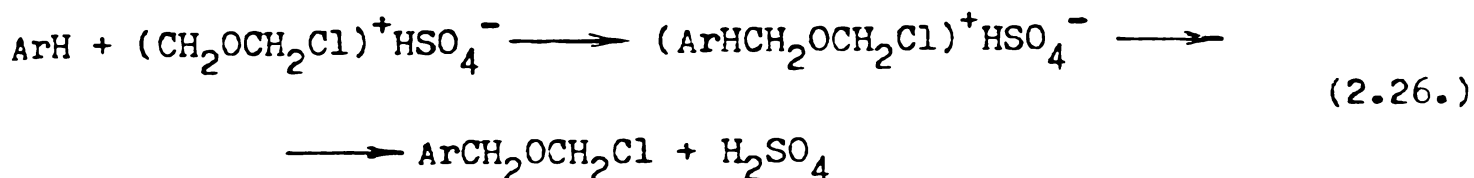
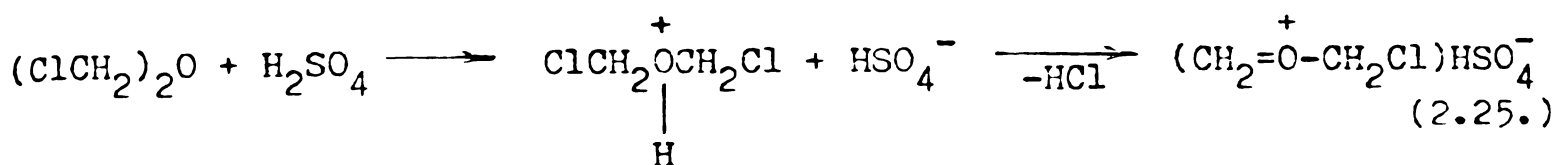


Fig.43. Cinetica clormetilării copolimerului Gx7 cu CME catalizată de H_2SO_4 (° curba 1, temperatură 58°C , raport molar cop./CME/ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1/2,5/2,5$; v. și tab.27) și a celei catalizate de $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (× curba 2, temperatură 40°C , raport molar cop./CME/ $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 = 1/3/0,2/1,25$; H_2SO_4 s-a adăugat după 180 minute de reacție; v. și tab.28).

Având în vedere cele de mai sus, precum și rezultatele prezentate în cap.2.1.3., pentru clormetilarea compușilor aromatici cu CME sub acțiunea catalitică a H_2SO_4 propunem următorul mecanism de reacție:



(cu etapele intermediare arătate în cap.2.1.3., p.59)



În sprijinul mecanismului propus stau și următoarele argumente: în mediu puternic acid α -halogenoeterii se protonază la oxigen^{495,496,535}, iar formele protonate se dehidroclorurează la temperaturi de peste -60°C ⁴¹⁵, trecînd în carbocationi alcoximetilici stabilizați prin conjugare (ec.2.25.); aceștia efectuează atacul electrolil la nucleul aromatic, cu formarea unui intermediar de tipul eterului alchil-benzilic⁴²⁵ (ec.2.26.), a cărui instabilitate în condițiile de reacție este cunoscută^{425,426,534} și care se transformă în derivatul clormetilat corespunzător și alcoolul clormetilic ipotetic (instabil) (ec.2.27.); acesta din urmă se deshidratează (ec.2.28.) formînd BCME, care poate participa din nou la reacție (ec.2.25.)

În paralel clormetilarea poate avea loc și direct cu CME, care nu trece integral în BCME (fiind vorba de o serie de reacții de echilibru, v.p. 58 și 59), dar principalul agent de clormetilare este cu siguranță BCME, acesta fiind mai reactiv decît CME⁵³⁶, iar consumarea sa atrăgînd după sine formarea unor noi cantități prin deplasarea echilibrului.

Avînd în vedere posibilitatea reticulării suplimentare prin punți $-\text{CH}_2-$ a rețelei macromoleculare în timpul clormetilării, simpla determinare a conținutului de clor din copolimerii clormetilați (și, pe baza acestuia a gradului de clormetilare) nu oferă întotdeauna un număr suficient de informații pentru a se aprecia exact modul de desfășurare a reacției.

Transformarea copolimerilor clormetilați în anioniți puternic bazici prin aminare cu trimetilamină, urmată de caracterizarea completă a acestora pune la dispoziție date suplimentare care permit să se tragă concluzii importante privind reacția de clormetilare pe baza legăturii directe dintre gradul de reticulare real (DVB și punți $-\text{CH}_2-$) și une-

le caracteristici fizico-chimice ale anioniților (capacitate totală gravimetrică și volumetrică, umiditate, variație de volum, coeficient de umflare, conținut de substanță uscată raportat la unitatea de volum a anionitului umed, etc.)^{425, 439, 548}. Pentru aminare se utilizează o amină terțiară monofuncțională, caz în care în cursul aminării nu pot avea loc reacții secundare (ca de ex. în cazul aminelor secundare), anioniții obținuți conținând practic exclusiv grupări cuaternare de amoniu. Se preferă trimetilamina, care prezintă o bună reactivitate datorită dimensiunilor moleculare mici, fiind facilitată difuziunea ei în interiorul rețelei polimere și accesul la pozițiile reactive.

Această cale de investigație a fost utilizată în cazul de față efectuând aminarea în condiții "standard" (timp de reacție 5 ore, temperatură 40°C, soluție apoasă de trimetilamină 25 %, raport molar copolimer clormetilat/trimetilamină = 1/2) a unor copolimeri gel cu diferite grade de reticulare clormetilați cu CME în prezența H₂SO₄ sau FeCl₃+H₂SO₄, urmată de caracterizarea completă a anioniților obținuți pornind de la copolimeri cu grade de reticulare diferite, respectiv clormetilați în condiții diferite și analizarea comparativă a rezultatelor obținute (indicate în tabela 29). Pentru comparație în tabela 30 sînt indicate caracteristicile anioniților obținuți prin aminarea cu trimetilamină, în aceleași condiții, a unor copolimeri clormetilați cu CME în prezența ZnCl₂ avînd același grad de reticulare inițială ca și cei cuprinși în tabela 29.

Rezultatele din tabela 29 arată că pe măsură ce condițiile de clormetilare sînt mai severe, din aceiași copolimeri inițiali se obțin anioniți cu coeficienți de umflare (raport C_{TG}/C_{TV}) și umidități în scădere, respectiv cu capacități totale volumetrice și conținut de substanță uscată (raportată la unitatea de volum a anionitului umed) în creștere, indicînd aparent o mărire a gradului de reticulare. Cu creșterea reticulării inițiale a copolimerilor se observă o oarecare scădere a randamentului de aminare (C_{TG}/C_{TG} teoretic), care în cazul copolimerului cu 7 % DVB are o valoare cu totul derizorie. Aceste fapte indică clar reticularea suplimentară a rețelei polimere de bază, care în cazul copolimerului cu 7 % DVB e atât de pronunțată, încît aminarea are loc doar la suprafața granulelor, difuziunea trimetilaminei în interiorul lor fiind împiedecată datorită gradului avansat de împinzire a polimerului.

Comparînd aceste rezultate cu cele din tabela 30 apar evidente diferențele existente între caracteristicile anioniților obținuți din aceiași copolimeri inițiali, dar clormetilați în condiții diferite. Anioniții obținuți prin aminarea copolimerilor clormetilați în prezența ZnCl₂ au coeficienți de umflare și umidități mai mari, respectiv capacități totale volumetrice și conținuturi de substanță uscată (la unitatea de volum a produsului umed) mai mici decît cei obținuți din aceiași copolimeri, dar

Tabela 19. Caracteristicile anioniților puternic bazici obținuți prin aminarea cu TMA a copolimerilor stiren-DVB gel cu diferite grade de reticulare, clormetilați cu CME sub acțiunea catalitică a H_2SO_4 sau $FeCl_3 + H_2SO_4$.

Nr. crt.	Tip. cop.	Condiții de clormetilare			Cl. %	Caracteristicile anioniților obținuți prin aminarea cu TMA						
		Cop. / CME / $FeCl_3$ / H_2SO_4	temp. h.	temp. °C.		CTG. teor. mvali/g	CTG. mval / g	CTV mvali ml.	CTG. teor. ml/g.	Coeficient umflare, ml/g.	Umăditate %	Substanță uscată, g/l
1.	Gx0,5	1/12,5/0/3,75	4	60	19,65	4,65	4,50	0,51	0,97	8,82	82	113
2.	Gx0,5	1/10/0/3,2	4	60	19,58	4,63	4,50	0,60	0,97	7,50	79,8	134
3.	Gx0,5	1/15/0,5/5,6 a)	3 1	45 50	19,40	4,60	4,45	0,70	0,97	6,57	75	150
4.	Gx1,5	1/10/0/2,65	4	30	18,82	4,40	4,16	0,97	0,95	4,27	67	232
5.	Gx1,5	1/10/0/2,65	4	40	18,70	4,35	4,0	1,00	0,92	4,0	65	245
6.	Gx1,5	1/10/0/2,65	4	50	18,40	4,30	4,03	1,07	0,93	3,75	63	265
7.	Gx1,5	1/10/0/2,65	4	60	18,83	4,40	3,98	1,16	0,90	3,43	58	292
8.	Gx2,0	1/10/0/3,75	4	50	19,70	4,55	4,08	1,12	0,90	3,63	60	276
9.	Gx3,0	1/9/0/3,2	4	30	17,4	4,1	3,81	1,13	0,93	3,36	56	297
10.	Gx3,0	1/8/0/3,75	4	60	19,11	4,45	3,85	1,17	0,87	3,30	53	304
11.	Gx3,0	1/9/0/5,3	3 2	55 70	20,85	4,75	2,81	1,03	0,59	2,73	43	364
12.	Gx7,0	1/3/0,2/1,25 b)	6	40	22,0	4,80	0,50	0,27	0,10	1,85	20	540

a) $FeCl_3$ s-a adăugat după 3 h. de reacție, continuându-se apoi încă 1h la $50^\circ C$.

b) H_2SO_4 s-a adăugat după 3 h de reacție, continuându-se apoi încă 3 h la aceeași temperatură.

Tabela 30. Caracteristicile anionitilor puternic bazici obtinuti prin aminarea cu TMA a copolimerilor stiren-DVB gel cu diferite grade de reticulare clormetilati cu CME sub actiunea catalitica a $ZnCl_2$

Nr. crt.	Tip. cop.	Conditii de clormetilare			Cl. %	Caracteristicile anionitilor obtinuti prin aminare cu TMA						
		Cop. /CME/ $ZnCl_2$	timp. h.	temp. °C		CTG. teor. mvali/£	CTG. mval/£	CTV. mvali/ml.	CTG. teor.	Coeficient umflare ml/£	Umiditate %	Substanta uscata £/l
1.	Gx0,5	1/15,0/0,45	4	55	22,5	5,10	4,90	0,32	0,96	15,3	88	65
2.	Gx1,5	1/10/0,45	4	55	21,5	4,90	4,60	0,70	0,94	6,57	69	150
3.	Gx2,0	1/9/0,45	4	55	20,1	4,70	4,37	0,85	0,93	5,14	65	194
4.	Gx3,0	1/8/0,45	4	55	19,2	4,55	4,20	1,05	0,92	4,00	60	250
5.	Gx7,0	1/3/0,45	4	55	17,5	4,12	3,70	1,32	0,90	2,80	45	357

clormetilați în prezența H_2SO_4 sau $FeCl_3 + H_2SO_4$, ceea ce indică un grad de reticulare reală mai redus, corespunzător reticulării inițiale prin DVB, respectiv absența reticulărilor suplimentare sau prezența lor în cantități mult mai reduse.

Un grup de cercetători germani a pus la punct și a publicat⁴²⁵ o metodă indirectă care permite determinarea cantitativă a reticulărilor suplimentare produse în cursul reacției de clormetilare a copolimerilor stiren-DVB pe baza caracteristicilor anioniților obținuți prin aminarea derivaților clormetilici cu trimetilamină (avînd în vedere dependența existentă între capacitatea de schimb ionic, umiditate și grad de reticulare real). În acest scop ei au preparat o serie de copolimeri stiren-DVB clormetilați cu diferite grade de reticulare prin copolimerizarea p-clorometilstirenului cu DVB (deci evitînd faza de clormetilare a copolimerilor), excluzînd astfel complet posibilitatea apariției reticulărilor suplimentare. Prin aminarea cu trimetilamină a acestor derivați clormetilici rezultă anioniți puternic bazici al căror grad de reticulare real este cunoscut exact, fiind riguros egal cu cantitatea de DVB introdusă la copolimerizare. Caracterizarea acestor anioniți a permis întocmirea unei reprezentări grafice care corelează capacitatea de schimb ionic cu gradul de reticulare ($\% DVB$) și umiditatea lor (fig.44). Prin compararea caracteristicilor acestor anioniți cu cele ale produselor similare, dar obținute via clormetilarea copolimerilor se poate determina gradul de reticulare real (total) al acestora din urmă, iar prin diferență (reticulare totală - reticulare inițială a copolimerilor) reticularea prin punți $-CH_2-$ produse în cursul clormetilării (exprimată, în mod convențional, tot în $\% DVB$).

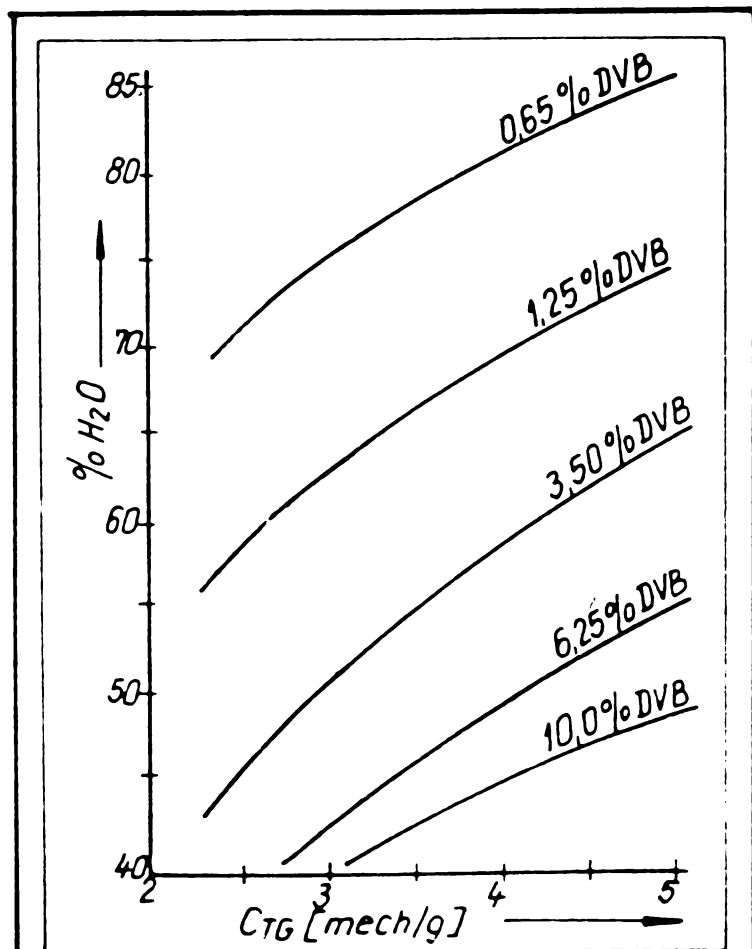


Fig.44. Dependența funcțională dintre C_{TG} (forma Cl^-), umiditate în stare gonflată (forma Cl^-) și conținutul de DVB pentru o serie de copolimeri ternari stiren-clormetil-stiren-DVB aminați cu TMA⁴²⁵.

Utilizarea acestei metode în cazul de față a permis determinarea reticulării totale și a celei prin punți $-\text{CH}_2-$ pentru anioniții obținuți pe baza copolimerilor stiren-DVB gel clormetilați în prezența H_2SO_4 , $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ sau ZnCl_2 . Rezultatele obținute pe această cale pentru anioniții menționați în tabelele 29 și 30 sînt indicate în tabela 31.

Tabela 31. Reticularea totală și cea prin punți $-\text{CH}_2-$ pentru anioniții indicați în tabelele 29 și 30, determinată pe baza dependenței funcționale etalon dintre capacitatea totală gravimetrică (forma Cl^-), umiditate în stare gonflată (forma Cl^-) și δ DVB (fig.44).

Nr.crt.	Catalizator de clormetilare	Condițiile de clormetilare și caracteristicile anioniților	Reticulare inițială a copolimerilor, δ DVB	Reticulare totală a anioniților, δ DVB	Reticulare prin punți $-\text{CH}_2-$ δ DVB
1.	H_2SO_4	tab.29,Nr.1	0,50	0,60	0,10
2.	H_2SO_4	tab.29,Nr.2	0,50	0,70	0,20
3.	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeCl}_3$	tab.29,Nr.3	0,50	1,00	0,50
4.	H_2SO_4	tab.29,Nr.4	1,50	1,50	0,00
5.	H_2SO_4	tab.29,Nr.5	1,50	2,00	0,50
6.	H_2SO_4	tab.29,Nr.6	1,50	2,50	1,00
7.	H_2SO_4	tab.29,Nr.7	1,50	3,25	1,75
8.	H_2SO_4	tab.29,Nr.8	2,00	3,00	1,00
9.	H_2SO_4	tab.29,Nr.9	3,00	3,50	0,50
10.	H_2SO_4	tab.29,Nr.10	3,00	5,00	2,00
11.	H_2SO_4	tab.29,Nr.11	3,00	6,00	3,00
12.	$\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	tab.29,Nr.12	7,00	>10,00	>3,00
13.	ZnCl_2	tab.30,Nr.1	0,50	0,50	0,00
14.	ZnCl_2	tab.30,Nr.2	1,50	1,50	0,00
15.	ZnCl_2	tab.30,Nr.3	2,00	2,00	0,00
16.	ZnCl_2	tab.30,Nr.4	3,00	3,00	0,00
17.	ZnCl_2	tab.30,Nr.5	7,00	7,00	0,00

Analizînd rezultatele prezentate în tabelele 29,30 și 31 se pot trage următoarele concluzii:

- în cazul utilizării H_2SO_4 drept catalizator de clormetilare, pornind de la același copolimer și păstrînd constante condițiile de clormetilare cu excepția temperaturii, se constată o creștere a reticulării suplimentare o dată cu creșterea acesteia (probele Nr.4-7 din tabela 29);
- o dată cu creșterea reticulării inițiale a copolimerilor crește și cantitatea de punți $-\text{CH}_2-$ ^{formate} în timpul reacției de clormetilare;

-clormetilarea în prezența $ZnCl_2$ nu are ca efect secundar formarea de punți $-CH_2-$ între lanțurile polimerilor, sau dacă acestea totuși apar, cantitatea lor este situată sub limitele de detectare prin metoda indirectă utilizată în cazul de față (probele din tabela 30);

-reticularea suplimentară maximă s-a realizat în cazul copolimerului cu 7 δ DVB clormetilat în prezența $FeCl_3 + H_2SO_4$, ea fiind atât de avansată încît randamentul aminării ulterioare este derizoriu datorită împiedecării pătrunderii trimetilaminei în interiorul granulelor (proba Nr.12 din tabela 29).

Rezultatele prezentate confirmă concluziile altor cercetători^{425, 439}, conform cărora prin modificarea condițiilor de clormetilare se pot obține anioniți diferiți pornind de la același copolimer inițial, respectiv anioniți aparent indetici pornind de la copolimeri inițiali diferiți.

Utilizarea H_2SO_4 la clormetilare favorizează deci puternic reticularea suplimentară (ca de altfel și $FeCl_3$), fiind mai puțin indicată în cazul copolimerilor cu reticulări normale (4-8 δ DVB). Unul dintre puținele brevete ce se referă la clormetilarea copolimerilor în prezența H_2SO_4 ⁵¹⁴ recomandă această variantă pentru obținerea anioniților izoporoși, pornind de la copolimeri stiren-DVB slab reticulați (max.2 δ DVB). Reticulările suplimentare ar putea fi reduse prin micșorarea temperaturii de reacție (compensată prin creșterea duratei acesteia) sau prin utilizarea acestei variante în cazul copolimerilor macroporoși, la care ea este defavorizată steric.

Clormetilarea cu CME catalizată de H_2SO_4 este deosebit de energică, fiind în general mai puțin indicată pentru cazul compușilor aromatici cu reactivitate normală sau mărită. În literatură se recomandă utilizarea clormetilării cu eteri clormetilici în prezența H_2SO_4 (monohidrat sau oleum) sau a HSO_3Cl în cazul compușilor aromatici dezactivați^{525, 526, 537}, cum ar fi nitrobenzenul⁵³⁸, nitro- sau halogenofenolii^{539, 540}, p-nitrotoluenul⁵²⁸, p-nitroizopropilbenzenul⁵³⁸, etc.

Apariția BCME în amestecul de reacție în cazul clormetilării cu CME în prezența H_2SO_4 (v.cap.2.1.3.) impune însă luarea unor precauțiuni deosebite datorită toxicității mult mai mari a acestuia^{449, 449a, 450}.

2.2.3. Clormetilarea copolimerilor stiren-DVB fără utilizarea directă a CME.

Clormetilarea copolimerilor fără utilizarea directă a CME prezintă un interes deosebit datorită marilor avantaje oferite în cazul aplicării industriale, cum ar fi: simplificarea importantă a instalației (deci și a valorii de investiție), simplificarea operațiilor de întreținere, creșterea gradului de siguranță în funcționare, reducerea poluării mediului,

micșorarea riscurilor pentru personal prin eliminarea unui intermediar deosebit de toxic și coroziv, reducerea costurilor de producție, etc.

Cu toate aceste avantaje incontestabile, problema a fost tratată pînă în prezent superficial în literatura de specialitate (probabil tocmai datorită caracterului de noutate și importanței economice deosebite), motiv care ne-a determinat să ne oprim și asupra ei.

2.2.3.1. Clormetilarea cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic.

Dintre procedeele de clormetilare a copolimerilor stiren-DVB ce nu apelează la utilizarea directă a CME cunoscute pînă în prezent^{442,429,430,431,447} (v. și cap. 1.5.2.3.3.) varianta cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic prezintă cel mai mare interes, în primul rînd datorită accesibilității materiilor prime și prețului lor de cost redus. Întrucît ea nu a fost tratată încă în nici o lucrare de specialitate publicată pînă în prezent, constituind obiectul a doar două brevete^{431,446}, am considerat utilă și necesară elaborarea unui studiu mai complet, în vederea aprecierii oportunității înlocuirii actualului procedeu (cu CME) la scară industrială, în condițiile oferite de platforma Combinatului Chimic Victoria.

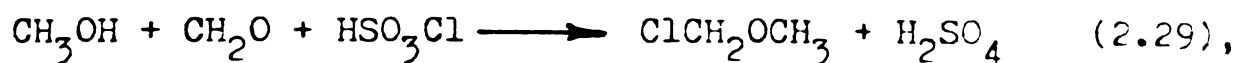
Cercetări preliminare au dovedit faptul că această variantă este inaplicabilă la clormetilarea copolimerilor gel cu reticulări normale (4-8 %DVB) datorită gradelor de substituție relativ reduse, însoțite de reticulări suplimentare avansate care au ca efect randamente reduse de aminare și fisurarea perlelor, sugerînd însă posibilitatea aplicării ei în vederea obținerii anioniților izoporoși pornind de la polistiren liniar sau copolimeri slab reticulați (0,1-1,0 %DVB), sau la clormetilarea unor copolimeri macroporoși avînd o porozitate permanentă avansată.

Din aceste motive reacția s-a studiat pentru cazul copolimerului macroporos C₄-7/65 utilizat ca punct de plecare pentru anionitul slab bazic macroporos, produs ce deține ponderea principală în sortimentajia aflată în prezent în fabricație și care prezintă o importanță de prim ordin pentru funcționarea sistemului energetic național, inclusiv pentru asigurarea independenței țării față de furnizorii străini.

2.2.3.1.1. Stabilirea condițiilor optime de reacție.

Avînd în vedere numărul deosebit de mare de variabile ce pot apărea în această variantă de clormetilare datorită implicării mai multor materii prime, precum și faptul că metanolul, formaldehida și acidul clorsulfonic

pot reacționa după ecuația⁴⁴⁶:



În cursul lucrărilor s-a utilizat a priori un raport echimolar între acești reactanți principali.

Unele date de literatură sumare⁴⁴⁶, completate cu cele oferite de o serie de experimentări preliminare, au arătat faptul că gradul de substituție atins prin această variantă de clormetilare în cazul copolimerilor cu reticulare normală e relativ redus (25-35 %), putând fi însă mult îmbunătățit prin adaosul unor cantități extrem de mici de FeCl_3 . Având în vedere cantitățile mici necesare procesului, precum și faptul că în amestecul de reacție se află HSO_3Cl (respectiv H_2SO_4 conc., v.ec. 2.29), FeCl_3 s-a adăugat ca soluție apoasă (40 %) după terminarea introducerii întregii cantități de acid clorsulfonic în soluția metanolică de formaldehidă. Efectul adaosului de FeCl_3 asupra gradului de substituție în cazul copolimerului C_4 -7/65 este indicat în tabela 32 (temperatură de reacție 45°C , durata 5 ore, raport molar copolimer/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}/\text{HSO}_3\text{Cl}=1/3/3/3$), datele respective fiind reprezentate grafic în fig. 45.

Tabela 32. Efectul adaosului de FeCl_3 asupra gradului de substituție la clormetilarea copolimerului C_4 -7/65 cu formaldehidă, metanol și acid clorsulfonic (temperatură 45°C , durata 5 ore, raport molar $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}/\text{HSO}_3\text{Cl}=1/3/3/3$); v. și fig. 45.

Nr. crt.	moli FeCl_3 /mol cop.	%Cl	X
1.	0,000	9,00	0,30
2.	0,010	13,6	0,49
3.	0,021	15,8	0,58
4.	0,042	17,0	0,65
5.	0,063	18,0	0,70
6.	0,085	18,5	0,72
7.	0,106	18,6	0,72
8.	0,127	18,5	0,72
9.	0,148	18,2	0,71
10.	0,170	18,0	0,70
11.	0,212	18,0	0,70
12.	0,233	18,0	0,70

Rezultatele prezentate în tabela 32 și fig. 45 denotă un efect sinergetic marcant al celor doi catalizatori (H_2SO_4 și FeCl_3) începând de la cu cantități extrem de mici de FeCl_3 . În domeniul studiat (până la 0,25

oli FeCl_3 /mol copolimer) nu s-a observat o scădere a conținutului de clor din produsul clormetilat o dată cu creșterea cantității de FeCl_3 datorită reticulărilor suplimentare, acest efect fiind de așteptat doar la cantități mai mari de catalizator (pentru comparație v. și fig. 31, p. 71 și fig. 34, p. 77).

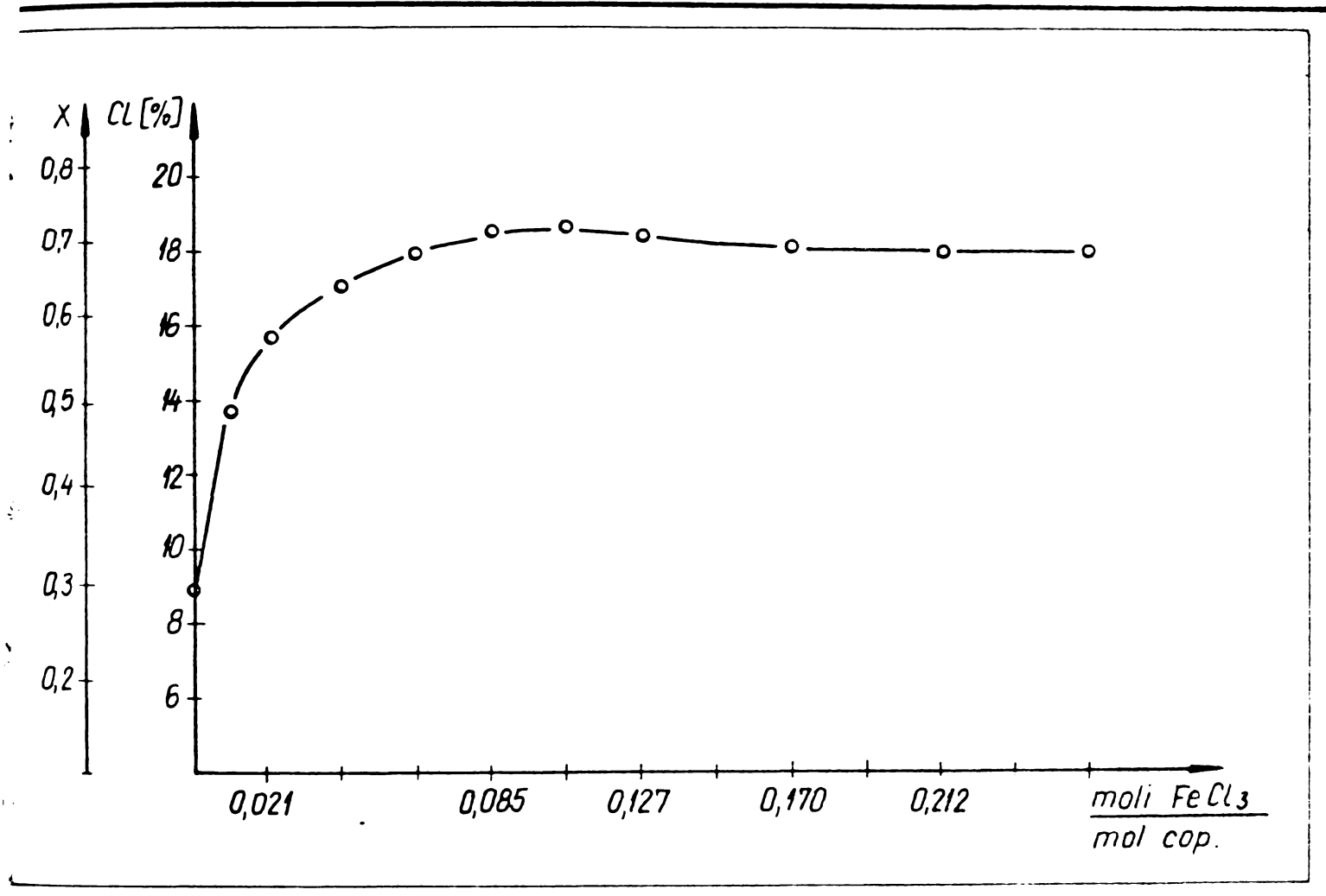


Fig. 45. Efectul adăosului de FeCl_3 asupra gradului de substituție la clormetilarea copolimerului $\text{C}_4-7/65$ cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic (temperatură 45°C , durată 5 ore, raport molar cop./ $\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}/\text{HSO}_3\text{Cl} = 1/3/3/3$; FeCl_3 s-a adăugat ca soluție apoasă 40%); v. și tab. 32

Intrucât soluția metanolică de formaldehidă utilizată ca materie primă poate conține, în funcție de modul de preparare (metanol + formol, depolimerizarea paraformalhidei în metanol, absorbția formalhidei în metanol, etc.), cantități variabile de apă care reacționează rapid cu acidul clorsulfonic determinând de fapt concentrația H_2SO_4 din amestecul de reacție, s-a considerat necesar să se urmărească și efectul acestui parametru asupra gradului de clormetilare. Rezultatele obținute efectuând reacția în prezența unor cantități variabile de apă sînt indicate în tabe- la 33 și reprezentate grafic în fig. 46.

./.

Tabela 33. Efectul conținutului de apă al soluției metanolice de formaldehidă asupra gradului de clormetilare a copolimerului C₄-7/65 (temperatură 45°C, durată 5 ore, raport molar cop./CH₃OH/CH₂O/HSO₃Cl/FeCl₃: =1/3/3/3/0,085; FeCl₃ s-a introdus ca soluție apoasă 40%); v. și fig. 46.

Nr. crt.	% H ₂ O în CH ₃ OH+CH ₂ O	% Cl	X
1.	1,0	19,5	0,78
2.	5,0	19,4	0,76
3.	10,0	19,4	0,76
4.	15,0	19,0	0,75
5.	16,0	18,8	0,74
6.	18,0	18,0	0,70
7.	20,0	17,0	0,65
8.	22,0	16,0	0,60
9.	24,0	15,0	0,55
10.	26,0	14,0	0,51

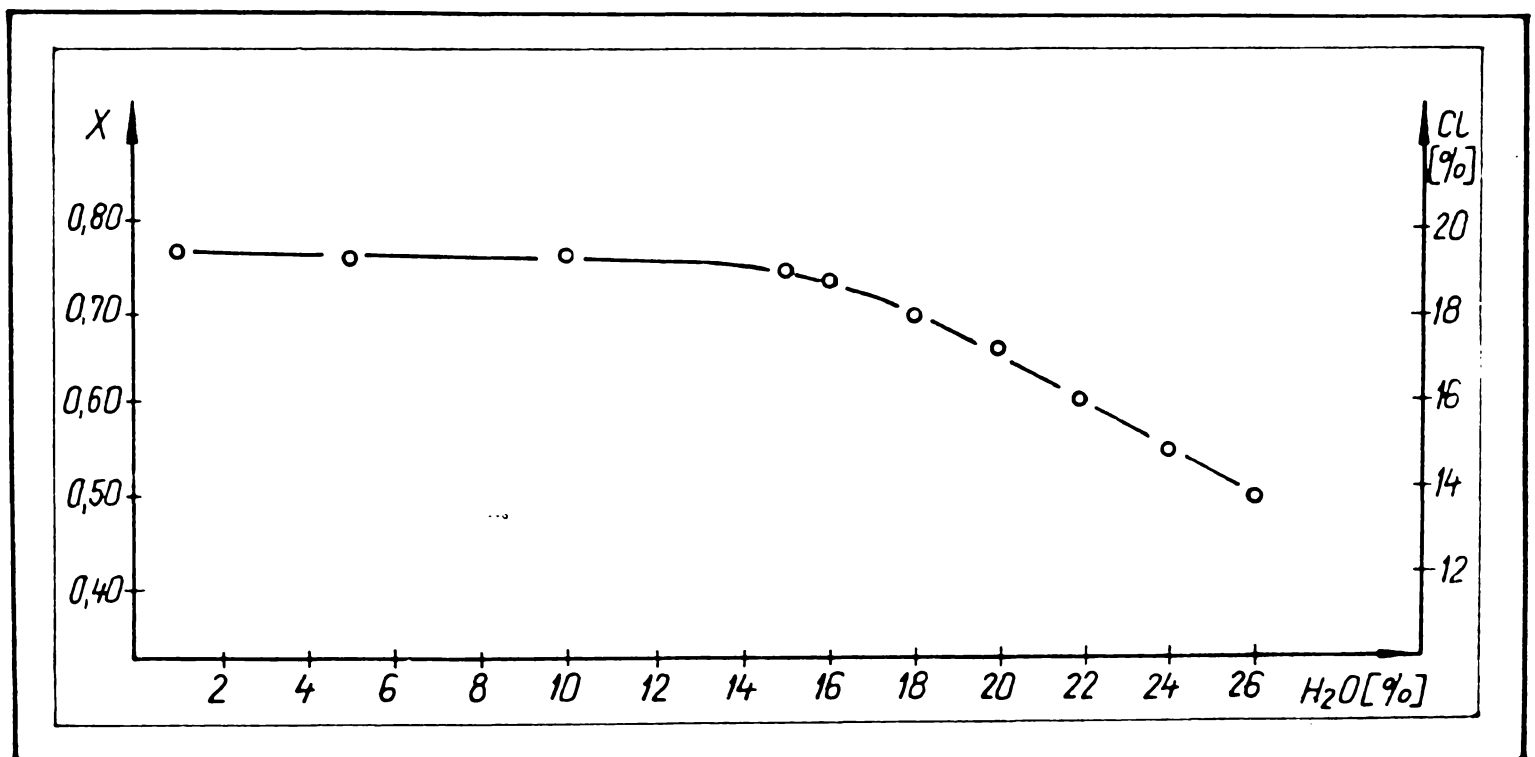


Fig. 46. Variația gradului de clormetilare a copolimerului C₄-7/65 în funcție de cantitatea de apă prezentă în soluția metanolică de formaldehidă (temperatură 45°C, timp de reacție 5 ore, raport molar cop./CH₃OH/CH₂O/HSO₃Cl/FeCl₃=1/3/3/3/0,085; FeCl₃ s-a introdus ca soluție 40%).

După cum rezultă din tabela 33 și fig. 46, în condițiile de lucru menționate, apa prezentă în soluția metanolică de formaldehidă în concentrație de 0-15 % nu are aparent nici un efect asupra reacției, creșterea conținutului de apă peste valoarea de 15-16 % atrăgând după sine o scădere continuă a gradului de clormetilare, ceea ce indică faptul că activita-

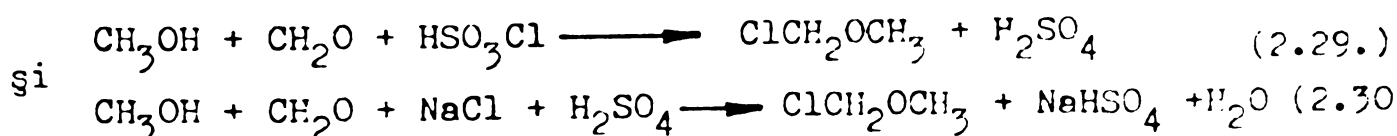
tea catalitică a H_2SO_4 este aparent constantă pînă la o anumită concentrație a sa, sub care se reduce. În cazul rapoartelor molare indicate în tabela 33 și fig.46 concentrației de 16 % H_2O în soluția metanolică de formaldehidă îi corespunde o concentrație (calculată) de 87 % a acidului sulfuric rezultat în urma reacției (2.29), valoare ce constituie limita sub care activitatea catalitică începe să scadă.

Variația gradului de clormetilare cu temperatura (tabela 34 și fig.47) arată că după același timp de reacție prin varianta de clormetilare cu HSO_3Cl se pot atinge grade de clormetilare ridicate la temperaturi mai mici decît în cazul clormetilării cu CME și catalizatori Friedel-Crafts (v.și fig.32-34, p.73-77), sugerînd o valoare mai mică a energiei de activare în cazul clormetilării fără CME.

Tabela 34. Clormetilarea copolimerului $C_4-7/65$ cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic la diferite temperaturi (timp de reacție 5 ore, raport molar cop./ $CH_3OH/CH_2O/HSO_3Cl/FeCl_3=1/3/3/3/0,085$; $FeCl_3$ s-a introdus ca soluție 40 % iar soluția metanolică de formaldehidă a conținut 10 % H_2O); v.și fig.47.

Nr.crt.	Temperatură, °C	% Cl	X
1.	20	11,0	0,38
2.	22,5	13,2	0,48
3.	30	16,2	0,61
4.	40	18,2	0,71
5.	45	18,7	0,73
6.	50	19,0	0,75
7.	60	19,3	0,76

În legătură cu clormetilarea copolimerilor stiren-DVB cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic s-a recomandat⁴⁴⁶ adăugarea de cloruri metalice (ex. $NaCl$) masei de reacție, afirmîndu-se că astfel se poate economisi o cantitate echivalentă de HSO_3Cl , utilizînd clorura metalică ca sursă suplimentară de clor pe baza reacțiilor:



Pentru verificare s-au efectuat clormetilări cu și respectiv fără adaosuri de $NaCl$, condițiile de lucru și rezultatele obținute fiind indicate în tabela 35.

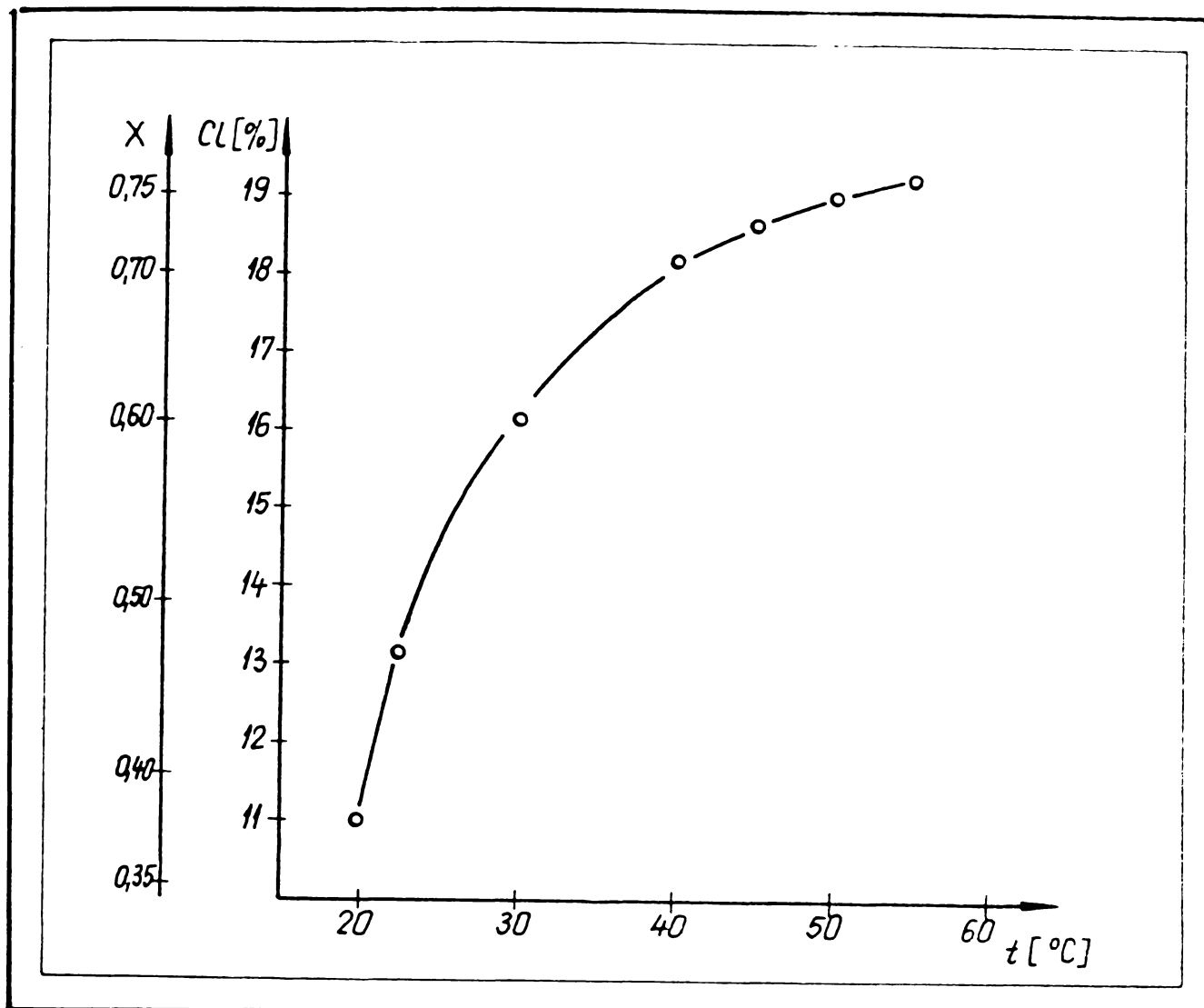


Fig.47.Variația gradului de transformare cu temperatura de reacție la clormetilarea copolimerului C₄-7/65 (timp de reacție 5 ore, raport molar cop./CH₃OH/CH₂O/HSO₃Cl/FeCl₃=1/3/3/3/0,085; 10 g H₂O în soluția metanolică de formaldehidă); v. și tab.34.

Tabela 35. Rezultatele obținute la clormetilarea copolimerului C₄-7/65 prin varianta CH₃OH, CH₂O, HSO₃Cl, cu și respectiv fără adaos de NaCl (raport molar cop./CH₃OH/CH₂O/FeCl₃=1/3/3/0,085, temperatură de reacție 45°C, durată 5 ore; FeCl₃ s-a introdus ca soluție apoasă 40 g iar soluția metanolică de formaldehidă a conținut 12 g H₂O.)

Nr.crt.	Raport molar cop./HSO ₃ Cl	Raport molar NaCl/cop.	Masa de reacție ^{a)}		Cl	X
			Strat inf.	Strat sup.		
1.	1/2,55	0,5	67	33	18,9	0,745
2.	1/2,55	0,0	74	26	18,7	0,744
3.	1/3,00	0,0	78	22	18,5	0,73

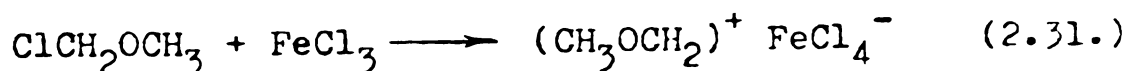
^{a)} straturile superior (organic) și inferior (anorganic), exprimate în vol. față de totalul masei de reacție (înainte de introducerea copolimerului).

Pe baza datelor din tabela 35 s-ar părea că adaosul de NaCl nu are nici o influență asupra reacției de clormetilare, obținându-se rezultate comparabile chiar și fără acesta, la un ușor deficit de HSO_3Cl față de necesarul stoechiometric (pe baza ec. 2.29.). Separând însă cele două faze ale sistemului înainte de introducerea copolimerului, am constatat că stratul superior organic (halogenoeter) e cu cca. 7 % vol. mai mare în cazul în care în sistem s-a adăugat inițial și NaCl, indicând faptul că reacția (2.30.) are și ea loc într-o anumită măsură. Pe de altă parte obținerea unei cantități mai mari de halogenoeter în acest caz se poate explica și prin reducerea solubilității sale în stratul acid inferior.

În altă ordine de idei, adaosul de NaCl poate fi utilizat în acest caz și în vederea reglării concentrației H_2SO_4 prezent în masa de reacție, concentrație ce este influențată și de conținutul de apă al soluției metanolice de formaldehidă și al cărei efect asupra desfășurării reacției va fi evidențiat mai târziu.

Aceste rezultate sugerează posibilitatea clormetilării unei cantități ceva mai mari de copolimer utilizând aceeași cantitate de HSO_3Cl dacă în sistem se introduce și NaCl, cantitate de copolimer limitată în primul rând de necesitatea asigurării fluidității mediului în vederea unei bune agitări.

Introducerea FeCl_3 în sistemul $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{HSO}_3\text{Cl}$ duce la repartizarea practic integrală a acestuia în stratul superior organic (care se colorează intens în brun-roșcat), ceea ce nu se poate explica decât admitând formarea rapidă a unui complex FeCl_3 -halogenoeter (2.31.):



În continuare, păstrând constant raportul molar $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}/\text{HSO}_3\text{Cl}/\text{FeCl}_3$ (1/1/1/0,028) s-a determinat influența raportului dintre copolimer și restul reactanților, începând cu valoarea copolimer/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}/\text{HSO}_3\text{Cl}/\text{FeCl}_3$ = 1/3/3/3/0,085, valoare situată aproape de limita minimă necesară agitării corespunzătoare a masei de reacție. Condițiile de reacție și rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 36.

După cum se poate observa, din acest punct de vedere situația este similară cu cea a clormetilării copolimerilor cu CME, și anume atîta timp cît excesul reactanților este asigurat, mărirea sa în continuare nu influențează reacția (v. și 2.2.1.4.).

Tabela 36. Clormetilarea cu CH_3OH , CH_2O și HSO_3Cl a copolimerului C_4 -7/65 la diferite rapoarte molare dintre copolimer și restul reactanților (temperatură 45°C , timp de reacție 5 ore, 12 % apă în soluția metanolică de formaldehidă).

Nr. crt.	Raport molar $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}/\text{HSO}_3\text{Cl}/\text{FeCl}_3$	%Cl	X
1.	1/3/3/3/0,085	18,80	0,736
2.	1/4,5/4,5/4,5/0,127	18,65	0,728
3.	1/6/6/6/0,17	18,70	0,730
4.	1/12/12/12/0,34	18,85	0,738

În cazul clormetilării copolimerului C_4 -7/65 cu CME și catalizatori Friedel-Crafts s-a constatat anterior că atâta timp cât excesul de CME este asigurat, concentrația acestuia nu influențează gradul de clormetilare (v. tabela 22, p. 85). Pentru a se verifica influența concentrației agentului de clormetilare și în cazul variantei fără CME s-au efectuat clormetilări la raport molar constant, diluând masa de reacție cu dicloretan, care este un bun agent de umflare pentru copolimeri, complet miscibil cu halogenoeterii și inert în timpul reacției. Condițiile de reacție și rezultatele obținute sînt redată în tabela 37.

Tabela 37. Clormetilarea copolimerului C_4 -7/65 cu CH_3OH , CH_2O și HSO_3Cl în prezența unor cantități variabile de dicloretan (raport molar cop./ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}/\text{HSO}_3\text{Cl}/\text{FeCl}_3=1/3/3/3/0,085$, temperatură 40°C , timp de reacție 5 ore, 10 % apă în soluția metanolică de formaldehidă).

Nr. crt.	Raport molar cop./DCE	%Cl	X
1.	1/0,0	18,30	0,713
2.	1/0,5	18,40	0,723
3.	1/1,0	18,35	0,718
4.	1/2,0	18,25	0,710

După cum se poate constata pe baza rezultatelor prezentate în tabela 37, diluarea masei de reacție cu un agent inert (dicloretan) nu influențează gradul de clormetilare dacă celelalte condiții se păstrează constante, la fel ca și în cazul clormetilării cu CME și catalizatori Friedel-Crafts.

În ceea ce privește influența duratei de reacție asupra gradului de clormetilare a copolimerului C_4 -7/65 prin varianta de față, aceasta este prezentată în cadrul capitolului consacrat modelării macrocinetice a procesului (2.2.3.1.3., fig. 50 și 51).

În concluzie, pe baza rezultatelor experimentale prezentate, pentru clormetilarea copolimerului macroporos C₄-7/65 cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic pot fi considerate ca optime următoarele condiții de reacție: raport molar copolimer/CH₃OH/CH₂O/HSO₃Cl/FeCl₃=1/3/3/2,8-3/0,085, temperatură 45°C, durată de reacție 5 ore, max. 16 % apă în soluția metanolică de formaldehidă. Din motive care se vor prezenta ulterior este însă mai indicat să se efectueze reacția la temperaturi cuprinse între 38 și 42°C, prelungind timpul de reacție la 6 ore, iar soluția metanolică de formaldehidă să aibe un conținut de apă de 8-16 %.

2.2.3.1.2. Asupra mecanismului de reacție al clormetilării copolimerilor stiren-DVB cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic.

Spre deosebire de clormetilarea cu CME, care s-a bucurat de o atenție mai mare din partea cercetătorilor și al cărei mecanism a fost discutat și în literatură^{415,422a,425,520}, clormetilarea cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic a fost mai puțin studiată. S-a sugerat și în acest caz formarea intermediară a CME (ec. 2.29.)^{422a,446}, care ar constitui agentul de clormetilare.

Datele sumare publicate pînă în prezent asupra acestei variante de clormetilare, precum și constatarea proprie că H₂SO₄ (prezent în sistemul de reacție) transformă (parțial) CME în BCME (v. cap. 2.1.3.) au determinat efectuarea unor investigații în scopul elucidării unor aspecte legate de mecanismul de reacție.

Pentru aceasta am efectuat cercetări prin RMP (aparatură Tesla BS 487 C-80 MHz, standard intern tetrametilsilan, solvent CCl₄, temperatură 25°C) asupra stratului superior al sistemului de reacție format după introducerea reactanților (mai puțin FeCl₃ și copolimerul).

Se constată diferențe mari între spectrele RMP ale unor probe identice din punct de vedere al raportului molar al reactanților (CH₃OH/CH₂O/HSO₃Cl=1/1/1), dar care diferă între ele prin cantitatea inițială de apă existentă în soluția metanolică de formaldehidă, deci practic prin concentrația acidului sulfuric din sistem. Astfel, în cazul în care soluția metanolică de formaldehidă conține 15 % H₂O, după adăugarea HSO₃Cl în raportul molar menționat mai sus stratul superior format conține în principal CME impurificat cu mici cantități de BCME, metilal și acetal el alcolului clormetilic (ipotetic) cu formaldehidă, spectrul RMP (fig. 48) fiind practic identic cu cel al CME obținut prin hidroclorurarea unui amestec echimolecular de metanol și formaldehidă (fig. 20, p. 55). Această constatare constituie un argument în favoarea formării CME în conformitate cu ec. (2.29.), acidul sulfuric rezultând acționând catalitic în cursul clormetilării.

În cazul în care cantitatea de apă prezentă inițial în soluția metanolică de formaldehidă este mai redusă (1,5 %), spectrul RMP al stratului superior rezultat după introducerea HSO_3Cl (în același raport molar ca și în cazul precedent) atestă prezența BCME în mari cantități, pe lângă CME, apărând și semnale datorate atomilor de hidrogen din polimerii liniari și ciclici ai formaldehidei și din dimetilsulfat (fig.49).

Aceste rezultate reprezintă un argument în plus în favoarea reacțiilor propuse în cap.2.1.3. pentru transformarea CME în BCME sub acțiunea acidului sulfuric, transformare ce reprezintă finalul unei succesiuni de echilibre influențate de concentrația H_2SO_4 din sistem. În funcție de concentrația H_2SO_4 rezultat în urma reacției dintre $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ și HSO_3Cl (ec.2.29.), concentrație determinată la rândul ei de cantitatea de apă prezentă inițial în sistem, agentul de clormetilare este CME, BCME sau ambii. Având în vedere reactivitatea mărită a BCME față de CME⁵³⁶, se poate presupune că CME se transformă în BCME pe măsură ce acesta din urmă se consumă în reacția de clormetilare, transformare favorizată de prezența H_2SO_4 concentrat.

Pe baza celor de mai sus se poate afirma că din punct de vedere al mecanismului de reacție clormetilarea copolimerilor stiren-DVB cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic decurge similar celei cu CME catalizată de H_2SO_4 , în ambele situații apărând intermediar BCME în cantitate direct proporțională cu concentrația H_2SO_4 din sistem (v. și cap. 2.1.3. și 2.2.2.).

X

X

X

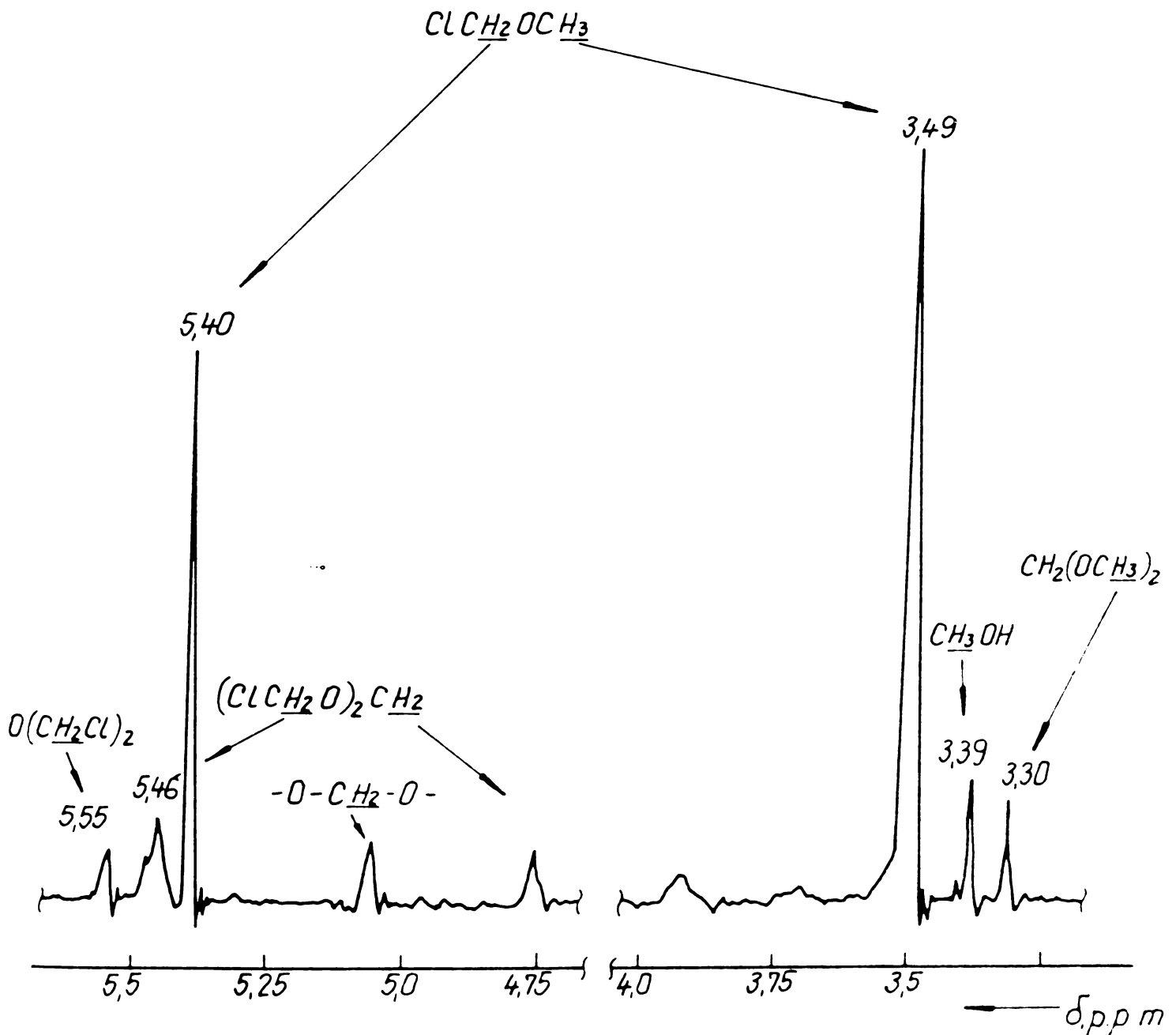


Fig. 48. Spectrul RMP al stratului organic rezultat în urma reacției dintre metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic (raport molar $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_3\text{Cl} = 1/1/1$; 15% H_2O în soluția $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_2\text{O}$).

5,55
(ClCH₂)₂O

-116'-

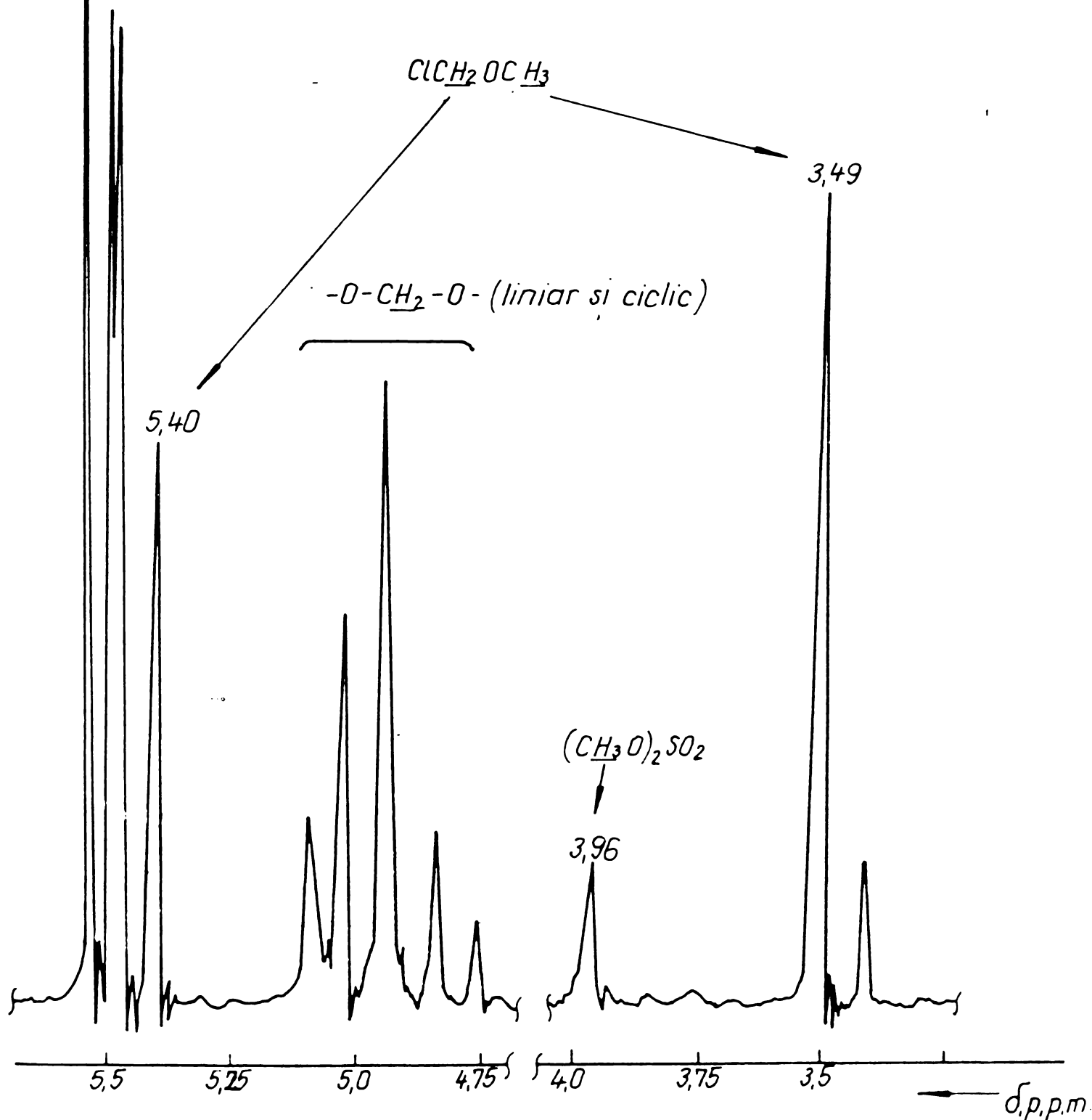


Fig. 49. Spectrul RMP al stratului organic rezultat în urma reacției dintre metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic (raport molar $CH_3OH/CH_2O/HSO_3Cl=1/1/1$; 1,5% H_2O în soluția CH_3OH-CH_2O).

2.2.3.1.3. Modelarea clormetilării copolimerului stiren-DVB macroporos C₄-7/65 cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic.

Reacțiile solid-fluid se întâlnesc în prezent destul de frecvent în industria chimică, importanța lor practică fiind evidentă. Cu toate acestea există un număr relativ redus de studii aplicabile în cinetica chimică și a transferului de masă și de energie în aceste sisteme, etapa determinantă de viteză putând fi reacția chimică propriu-zisă, difuziunea speciilor reactante prin pelicula de lichid de la suprafața solidului sau în interiorul acestuia, situația fiind complicată în unele cazuri în care aceste fenomene decurg cu viteze comparabile și se suprapun^{144,383, 515,542}. Problema modelării reacțiilor heterogene solid-fluid a fost abordată teoretic într-o serie de lucrări⁵⁴²⁻⁵⁴⁴, elaborându-se modele simplificate care au contribuit la înțelegerea fenomenelor complexe ce intervin în aceste cazuri.

Intr-unul din primele studii dedicate clormetilării copolimerilor stiren-DVB cu CME și catalizator ZnCl₂, Pepper și colab.¹⁰⁴ arată că dacă copolimerul este umflat în CME înainte de începerea reacției, viteza acestuia nu este influențată nici de gradul de reticulare al copolimerilor (în intervalul 2-8 % DVB) și nici de dimensiunea perlelor. Considerând această afirmație drept corectă, Schmuckler și Goldstein⁵¹⁵ au elaborat un "model omogen" al clormetilării copolimerilor stiren-DVB cu CME și catalizator ZnCl₂.

În contradicție cu acestea, alte lucrări au dovedit că reacția este controlată de cinetica chimică doar într-o scurtă perioadă inițială de 10-15 minute, după care viteza efectivă de reacție e determinată de fenomene de difuziune⁴³³. În cazul copolimerilor stiren-DVB gel (2-20 % DVB) coeficientul efectiv de difuziune al complexului CME-catalizator în faza de rășină depinde de diametrul granulelor, de gradul de reticulare a copolimerilor și de concentrația catalizatorului în faza lichidă⁴³⁵. Clormetilarea copolimerilor macroporoși^{422a,437,438} decurge în general cu viteză mai mare decât cea a copolimerilor cu structură gel, coeficientul efectiv de difuziune a agentului de clormetilare în faza solidă fiind mai mare, iar în cazul unor copolimeri cu pori de dimensiunea 0,3·10⁵-3·10⁵ Å procesele de difuziune nu mai au caracter limitativ de viteză⁴³⁸.

Intrucât în literatură lipsesc cu desăvârșire comunicări asupra clormetilării copolimerilor stiren-DVB cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic, capitolul de față are drept scop elucidarea proceselor cinetice care intervin în cazul clormetilării copolimerului macroporos C₄-7/65 prin această variantă.

Datele experimentale luate în considerare în vederea analizei cinetice a procesului sînt cele indicate în tabelele 38 și 39 și re-

prezentate grafic în fig.50 și 51.

Tabela 38. Cinetica clormetilării copolimerului macroporos C₄-7/65 cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic la diferite temperaturi de reacție (raport molar cop./CH₃OH/CH₂O/HSO₃Cl/FeCl₃=1/3/3/3/0,085; 10 g H₂O în soluția metanolică de formaldehidă; diametrul mediu al perlelor $\bar{d}=0,515$ mm); v. și fig.50.

Nr.crt.	Timp de reacție, minute	Cl la temperatura de			X la temperatura de		
		25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
1.	7,5	-	-	6,0	-	-	0,19
2.	15	3,6	7,0	11,8	0,10	0,23	0,42
3.	30	6,2	11,2	13,2	0,20	0,39	0,48
4.	45	8,0	12,1	14,5	0,26	0,43	0,52
5.	60	9,0	12,8	15,2	0,30	0,45	0,54
6.	90	10,7	13,9	16,8	0,38	0,50	0,65
7.	120	11,7	14,8	17,8	0,41	0,55	0,69
8.	180	13,5	16,5	19,3	0,48	0,61	0,75
9.	240	14,9	17,6	20,2	0,54	0,67	0,80
10.	300	16,0	18,5	21,0	0,60	0,72	0,85
11.	360	16,6	19,0	21,2	0,62	0,75	0,87

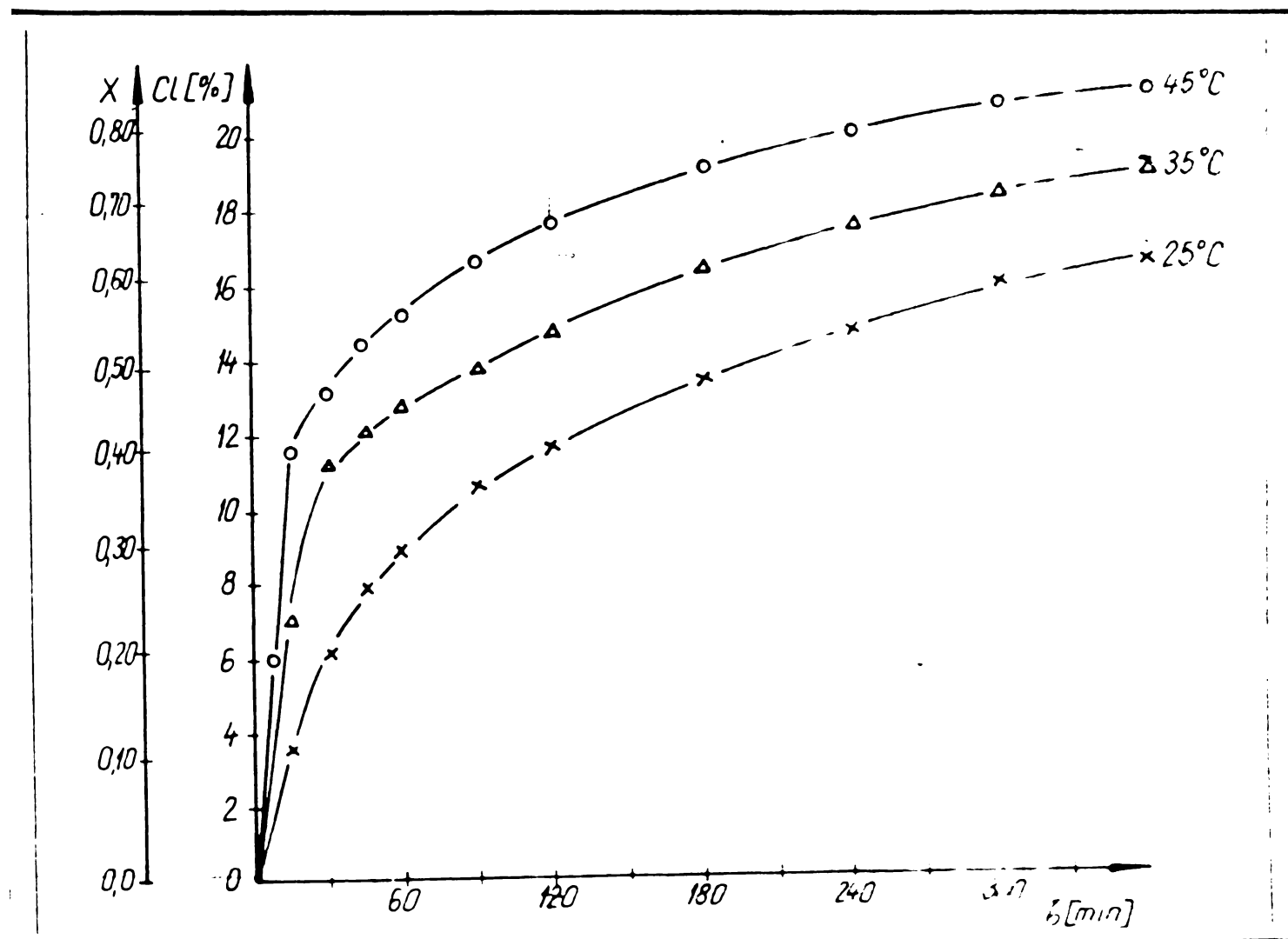


Fig.50. Cinetica clormetilării copolimerului C₄-7/65 cu metanol,

formaldehydă și acid clorsulfonic la diferite temperaturi de reacție (raport molar cop./CH₃OH/CH₂O/HSO₃Cl/FeCl₃=1/3/3/3/0,085; 10% H₂O în soluția metanolică de formaldehydă; × 25°C; △ 35°C; ○ 45°C); v.și tabela 38.

Tabela 39. Cinetica clormetilării copolimerului C₄-7/65 cu metanol, formaldehydă și acid clorsulfonic în funcție de diametrul mediu al perlelor (raport molar cop./CH₃OH/CH₂O/HSO₃Cl/FeCl₃=1/3/3/3/0,085; 10% H₂O în soluția metanolică de formaldehydă; temperatura de reacție 45°C).

Nr.crt.	Timp de reacție, minute	Cl la diametrul mediu		X la diametrul mediu	
		0,515 mm	0,90 mm	0,515 mm	0,90 mm
1.	15	11,8	2,7	0,42	0,09
2.	30	13,2	4,8	0,48	0,15
3.	45	14,5	6,0	0,52	0,19
4.	60	15,2	7,0	0,54	0,23
5.	90	16,8	8,4	0,65	0,27
6.	120	17,8	9,6	0,69	0,32
7.	180	19,3	11,4	0,75	0,40
8.	240	20,2	12,8	0,80	0,45
9.	300	21,0	13,9	0,85	0,50
10.	360	21,2	14,9	0,87	0,55

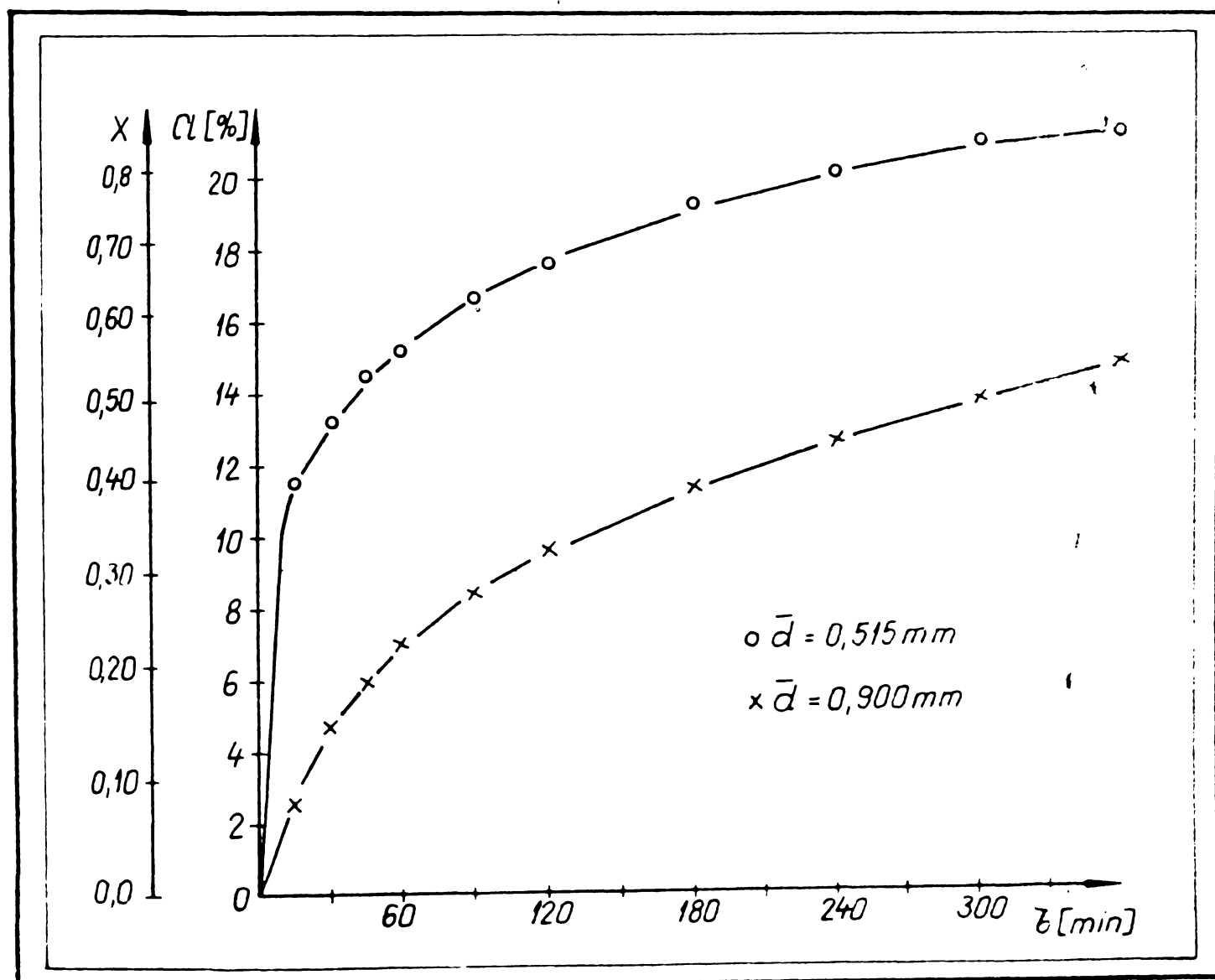


Fig.51.Efectul dimensiunii perlelor asupra cineticii clormetilării

copolimerului C₄-7/65 cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic (raport molar cop./CH₃OH/CH₂O/HSO₃Cl/FeCl₃=1/3/3/3/0,085; 10% H₂O în soluția metanolică de formaldehidă; temperatura de reacție 45°C; ϕ diametrul mediu al perlelor $\bar{d}=0,515$ mm; $\times \bar{d}=0,90$ mm); v. și tabela 39.

Pentru studiul reacțiilor solid-fluid necatalitice se pot lua în considerare două modele idealizate relativ simple: modelul de reacție în toată masa particulei (model de reacție continuă, model omogen) și modelul cu miez nereacționat (modelul cu crustă)⁵⁴³. În analiza care urmează se va verifica concordanța datelor experimentale cu aceste modele idealizate, considerând granulele de copolimer perfect sferice (ipoteză apropiată de realitate având în vedere obținerea copolimerilor prin copolimerizare în suspensie) și de mărime constantă (ipoteză simplificatoare, întrucât în cursul reacției are loc o anumită variație de volum a granulelor, variație de volum direct proporțională cu gradul de clormetilare atins și invers proporțională cu eventuala reticulare suplimentară a copolimerilor în cursul reacției de clormetilare).

a. Modelul de reacție continuă.

În acest caz se presupune că, datorită porozității solidului, reactantul lichid pătrunde nestânjenit în interiorul său iar reacția chimică decurge uniform în întreaga fază solidă. Reactantul solid, în cazul de față copolimerul stiren-DVB macroporos, este transformat în mod continuu și progresiv în întreaga masă a particulei (fig. 52)^{515, 543}.

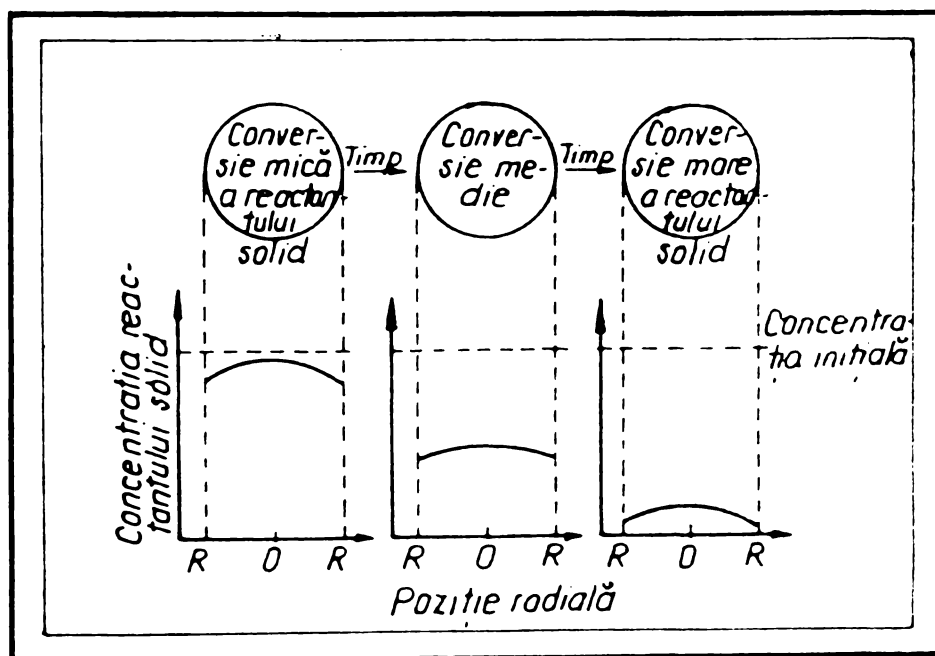


Fig. 52. Modelul de reacție continuă: reacția se desfășoară progresiv, continuu, în întreaga masă a particulei reactantului solid.

Adoptînd modelul de reacție continuă pentru clormetilarea copolimerilor stiren-DVE ecuația cinetică ce guvernează procesul va fi similară cu cea a clormetilării în sistem omogen a compușilor aromatici simpli (ex. benzen sau toluen), singura diferență între aceste două cazuri fiind distanța mai mică dintre nucleeele aromatice în cazul copolimerului și limitarea mobilității relative a acestor nucleee datorită rigidității structurii macromoleculare tridimensionale, fiind astfel posibile unele efecte de împiedecare sterică.

Viteza de reacție în cazul clormetilării compușilor aromatici simpli este dată de o ecuație cinetică de ordinul doi⁴²². În cazul copolimerilor reacția are loc în prezența unui exces de reactanți, concentrația acestora neinfluențînd mersul reacției atîta timp cît excesul este asigurat, afirmație confirmată de rezultatele experimentale prezentate mai înainte (tabela 37, p. 113). În aceste condiții reacția este de ordinul 1, decurgînd pseudo-unimolecular (degenerare de ordin), ecuația vitezei de reacție fiind:

$$\frac{dp}{dt} = k \cdot a(b - p) \quad (2.32.), \text{unde}$$

- p = concentrația produsului de reacție (unități polistirenice clormetilate) la timpul t,
- a = concentrația inițială a agentului de clormetilare,
- b = concentrația inițială a unităților polistirenice,
- k = constanta de viteză a reacției.

Prin integrarea ecuației (2.32.) și introducerea conversiei fracționale (gradul de clormetilare, $X = p/b$) se obține relația:

$$\ln \frac{1}{1 - X} = k \cdot a \cdot t \quad (2.33.)$$

În fig. 53 s-a reprezentat grafic $\ln 1/(1 - X)$ în funcție de timpul de reacție pentru trei temperaturi diferite, utilizînd valorile experimentale indicate în tabela 38. După cum se vede, reprezentarea grafică a ecuației (2.33.) pentru fiecare temperatură de reacție constă din două drepte care se intersectează după un anumit timp de reacție (15 minute la 45°C, 30 minute la 35°C și 60 minute la 25°C), fiind identică cu cea obținută de Schmuckler⁵¹⁵ pentru clormetilarea copolimerilor stiren-DVE în soluție cu CMC și catalizator $ZnCl_2$. Considerînd viteza de clormetilare independentă de dimensiunea granulelor (pe baza afirmațiilor lui Pepper și colab.¹⁰⁴), Schmuckler exclude posibilitatea ca viteza efectivă de reacție să fie influențată de difuziunea agentului de clormetilare în in-

teriorul rășinei, explicând modificarea bruscă a pantei drepte $\ln(1/(1-x))$ cauzată prin reducerea vitezei de reacție datorită împiedecării sterice care ar apare începând cu un anumit grad de substituție a nucleelor aromatice din copolimer (situație analizată teoretic de Alfrey⁵⁴⁵ și Arends⁵⁴⁶ și constatată experimental de Kawabe⁵⁴⁹ pentru aminarea polistireului liniar clormetilat cu n-butil- și n-dibutilamină). Din pantele celor două drepte Schmuckler a calculat două constante de viteză diferite, corespunzătoare unor poziții reactive ale polimerului vecine cu alte poziții libere și respectiv cu poziții deja substituie.

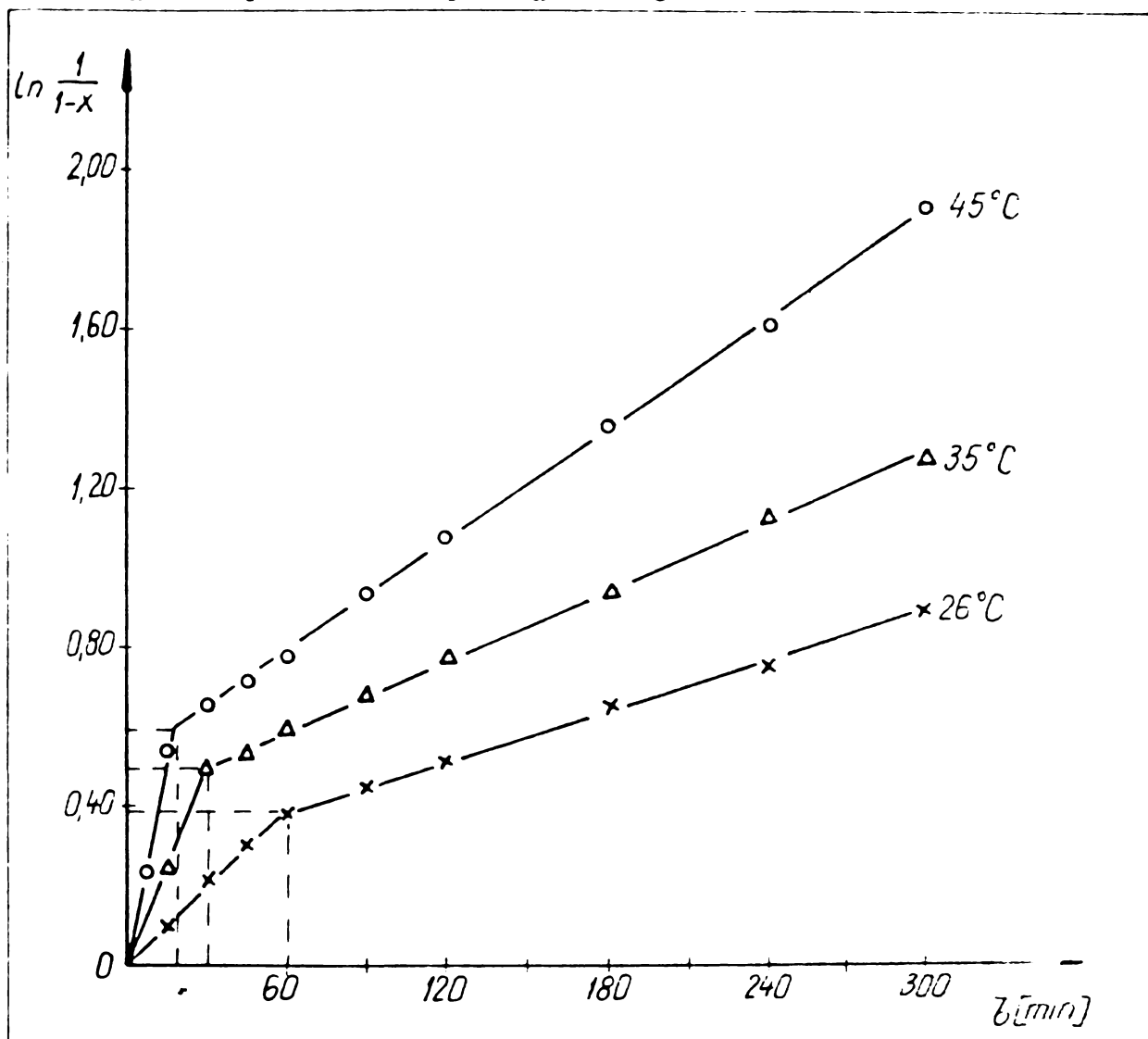


Fig.53. Cinetica clormetilării copolimerului C₄-7/65 cu CH₃OH, CH₂O și HSO₃Cl la 25,35 și 45°C: reprezentarea grafică a ecuației (2.33.) utilizând valorile experimentale din tab.38.

Intrucât în cazul de față al clormetilării copolimerului C₄-7/65 cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic reacția chimică începe imediat ce copolimerul a fost introdus în masa de reacție, fără o umflare prealabilă în CME sau în alt solvent, este mai rațional ca în analiza cinetică să fie luate în considerare și fenomenele de difuziune în fază solidă. Acest lucru este sprijinit de altfel și de rezultatele experimentale care arată influența marcantă a diametrului granulelor asupra vitezei efective de reacție (v. tabela 39 și fig.51). Amintim de asemenea

și s-a comunicat⁴³ faptul că fenomenele de difuziune nu influențează viteza de reacție doar în cazul clorometilării unor copolimeri macroporoși având pori cu diametrele de $0,3 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5$ Å, în timp ce copolimerul C₄-7/65 utilizat în cazul de față are porii cuprinși între 10^2 și 10^3 Å.

Din aceste motive considerăm că explicația justă a modificării pantei dreptelor din fig.53 o constituie faptul că doar în perioada inițială viteza efectivă de reacție este controlată de cinetica chimică, după un anumit timp intervenind sensibil și fenomenele de difuziune în faza solidă. După cum se poate observa în fig.53, în cazul de față perioada cinetică inițială durează 15 minute la 45°C, 30 minute la 35°C și 0 minute la 25°C, valori apropiate de cele comunicate în literatură⁴³³ (10-15 minute) pentru clorometilarea copolimerilor stiren-DVB cu CME și catalizatori Friedel-Crafts.

Datorită celor arătate mai sus constantele de viteză ale reacțiilor pot fi calculate corect doar în perioada inițială, în care fenomenele chimice nu sînt influențate de fenomene de transfer de masă. Pantele dreptelor din fig.53 în perioada cineticii chimice permit calcularea constantelor de viteză cu ajutorul relației:

$$k = \frac{\ln \frac{1}{1-X}}{a \cdot t} \quad (2.34.),$$

obținută din ecuația (2.33.). Valorile constantelor de viteză calculate astfel pentru diferite temperaturi sînt indicate în tabela 40. ($a=7$ moli/l, unoscute din condițiile experimentale).

Tabela 40. Valorile constantei de viteză la diferite temperaturi pentru clorometilarea copolimerului C₄-7/65 cu CH₃OH, CH₂O și HSO₃Cl, calculate cu relația (2.34.) pe baza datelor furnizate de fig.53.

Nr.crt.	Temperatura °C	Timpul minute	$\ln \frac{1}{1-X}$	$k \cdot 10^4$ l/moli·min
1.	25	15	0,100	9,52
2.	"	30	0,200	9,52
3.	"	45	0,300	9,52
4.	"	60	0,400	9,52
5.	35	15	0,250	23,80
6.	"	30	0,500	23,80
7.	45	7,5	0,275	52,38
8.	"	15	0,550	52,38

Liniaritatea este foarte bună, valorile constantei de viteză calculate pentru diferite momente ale perioadei cinetice de reacție la ace-

și temperatură fiind identice.

Pentru comparație se menționează valorile constantei de viteză a clormetilarea copolimerilor gel cu CME și catalizator $ZnCl_2$ determinate de Schmuckler⁵¹⁵: $18,0 \cdot 10^{-4}$ l/mol·min. la $40^\circ C$ și $60,0 \cdot 10^{-4}$ l/mol·min. la $50^\circ C$, iar în tabela 41 se indică și valorile determinate de alți cercetători⁴³³ pentru cazul clormetilării copolimerilor stiren-DVB (86) cu CME în prezența diferiților catalizatori Friedel-Crafts.

Tabela 41. Valorile constantei de viteză ale clormetilării copolimerilor stiren-DVB (86) cu CME și catalizatori Friedel-Crafts la diferite temperaturi de reacție⁴³³.

Nr.crt.	Catalizator	$k \cdot 10^4$ (min^{-1}) la temperatura		
		$35^\circ C$	$45^\circ C$	$55^\circ C$
1.	$SnCl_4$	42	78	142
2.	$ZnCl_2$	36	72	138
3.	$AlCl_3$	30	60	114
4.	$SnCl_2$	24	48	96
5.	$FeCl_3$	18	36	78

După cum se poate observa, valorile constantei de viteză pentru clormetilarea copolimerilor cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic determinate pe baza rezultatelor experimentale proprii au același ordin de mărime cu cele comunicate în literatură^{515,433} pentru clormetilarea cu CME și catalizatori Friedel-Crafts, fiind totuși puțin mai mari (menționăm că valorile constantei de viteză indicate în tabela 41 înclud și concentrația agentului de clormetilare, după cum se poate observa din dimensiunea în care este exprimată: min^{-1}).

Utilizând valorile constantei de viteză la diferite temperaturi determinate anterior (tabela 40), pe baza ecuației lui Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (2.35)$$

sau sub formă logaritmică

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (2.36.)$$

s-a determinat energia de activare reprezentând grafic $\ln k$ în funcție de $1/T$ (fig. 54). Valorile numerice utilizate pentru această reprezentare grafică sînt indicate în tabela 42. Reprezentarea grafică a funcției $\ln k = f(1/T)$ constă dintr-o dreaptă a cărei pantă este egală cu E/R ; înlocuind valorile numerice ($R = 1,987 \text{ cal/grd} \cdot \text{mol}$) rezultă pentru energia de activare a clormetilării copolimerului $C_4-7/65$ cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic valoarea $E = 17,22 \text{ kcal/mol}$.

Tabela 42. Valorile numerice utilizate pentru determinarea grafică energiei de activare în cazul clormetilării copolimerului C₄-7/65 cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic (v. și fig. 54).

Nr. crt.	Temperatura °C	T °K	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$k \cdot 10^4$ l/mol·min	ln k
1.	25	298	3,35	9,52	̄,9569
2.	35	308	3,24	23,81	̄,0402
3.	45	318	3,14	52,30	̄,2518

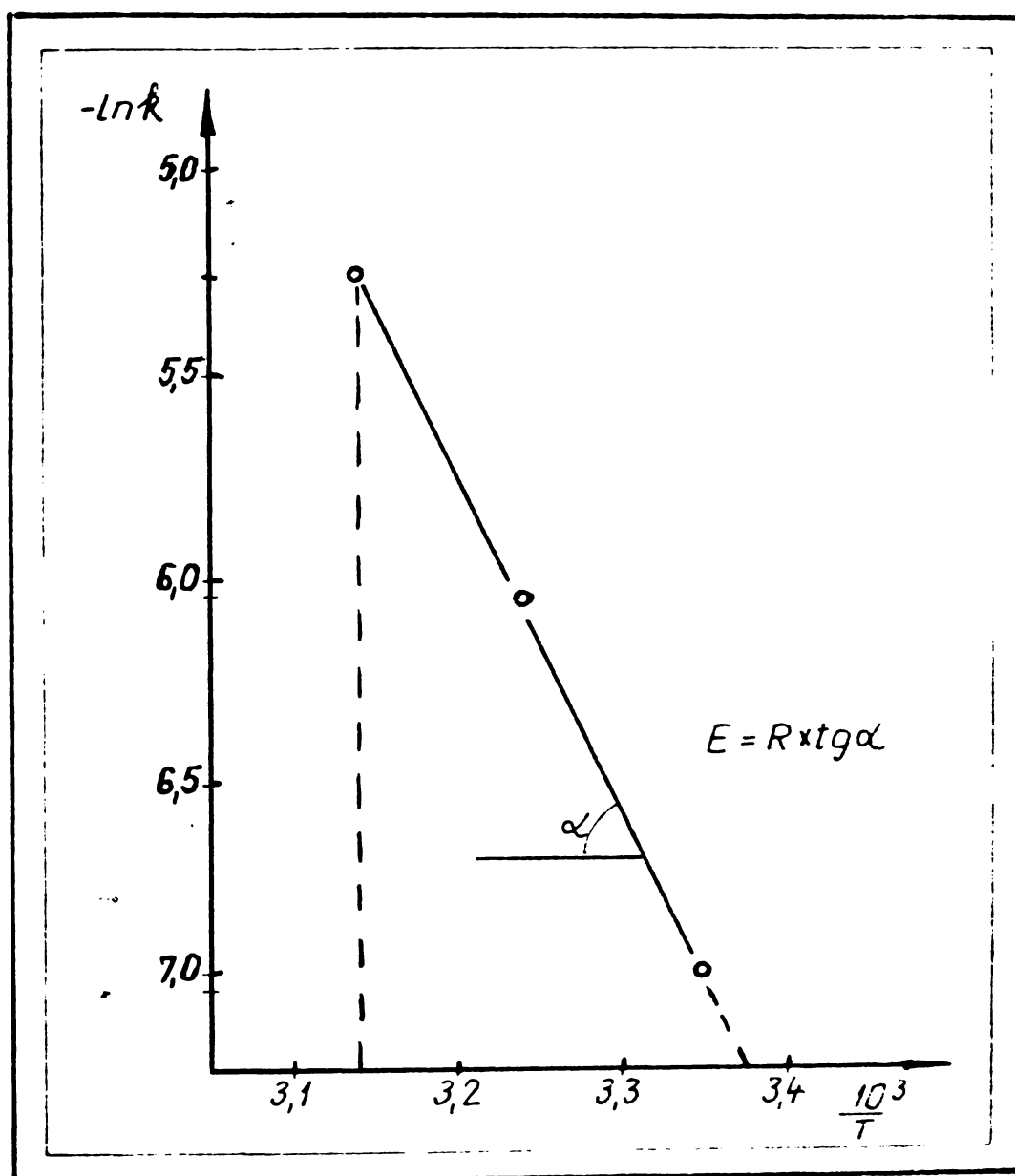


Fig. 54. Influența temperaturii asupra constantei de viteză a clormetilării copolimerului C₄-7/65 cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic, în coordonatele ln k și 1/T (v. și tabela 42).

Pentru comparație menționăm că în cazul clormetilării copolimerilor stiren-DVB cu CME și catalizator ZnCl₂ s-a determinat pentru energia de activare valoarea de 23 kcal/mol⁵¹⁵.

În concluzie se poate afirma că modelul de reacție omogen reflectă bine reacția studiată în cazul de față doar într-o primă etapă, a cărei

durată depinde de temperatură, după care viteza efectivă de reacție se reduce datorită fenomenelor de transfer de masă în faza solidă (după cum se va vedea în continuare).

Constantele de viteză și energia de activare determinate pentru perioada cinetică inițială indică faptul că această variantă de clorometilare este mai energică decât cea cu CME și catalizatori Friedel-Crafts, datorită acțiunii catalitice combinate, sinergetice, a H_2SO_4 și $FeCl_3$.

B. Modelul cu miez nereacționat.

În acest caz se presupune că reacția are loc mai întâi la suprafața exterioară a granulei, zona de reacție deplasându-se apoi în interiorul solidului lăsând în urma ei un material complet transformat. În orice moment există un miez nereacționat care își micșorează dimensiunea pe măsură ce reacția progresează, după cum se arată în fig. 55⁵⁴³.

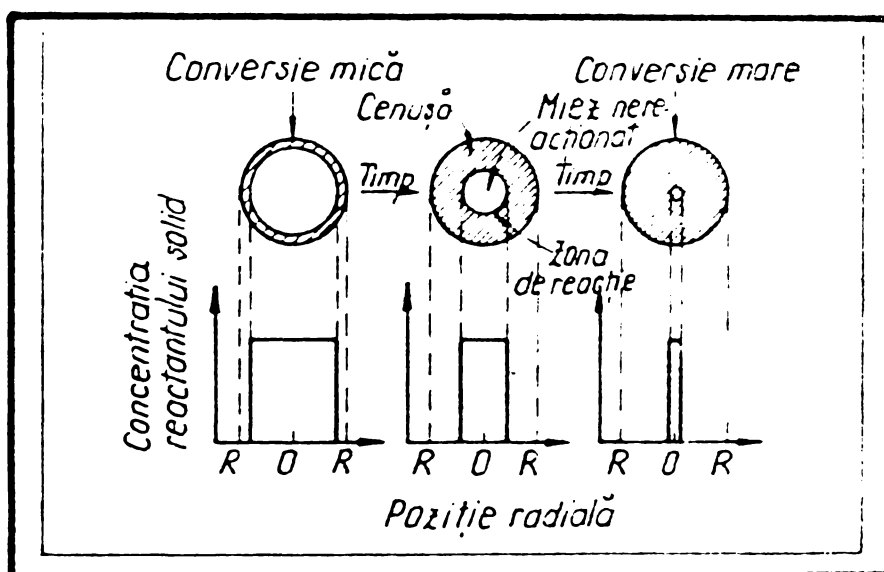


Fig. 55. Modelul cu miez nereacționat: reacția se desfășoară la suprafața miezului nereacționat, reactantul solid fiind convertit complet în momentul în care raza miezului nereacționat este nulă.

Existența unei zone substituite complet și a unui miez nereacționat a fost pusă în evidență de McMaster și Gilliland⁵⁴⁷ prin examinarea microscopică a unei particule de copolimer stiren-DVB în cursul unei alte reacții de substituție electrofilă, cea de sulfonare.

În cazul modelului cu miez nereacționat în cursul reacției pot avea loc următoarele procese elementare:

1. procesul de transfer al reactantului prin pelicula de lichid care înconjoară particula sferică (stratul Nernst);
2. procesul de adsorbție a reactantului pe suprafața particulei solide;
3. procesul de transfer al reactantului prin faza solidă transformată chimic (crustă), către suprafața de reacție (suprafața miezului nere-

reacționat);

4. procesul de transformare chimică propriu-zis;
5. procesul de transfer al produșilor de reacție prin faza transformată, spre suprafața exterioară a granulei;
6. procesul de desorbție a produșilor de reacție de pe granule;
7. procesul de transfer al produșilor de reacție prin pelicula de lichid din jurul granulei, înapoi în masa lichidului.

Uneori unele din aceste etape lipsesc (de ex. dacă nu se formează produse secundare sau dacă reacția este ireversibilă, etapele 5, 6 și 7 de mai sus nu contribuie la frînarea procesului global).

Pentru ca reacția să aibe loc, aceste procese elementare au loc succesiv, provocând rezistențe în serie. Ori de câte ori una din aceste etape prezintă rezistența cea mai importantă, ea poate fi considerată ca singura determinantă de viteză. O dată cu modificarea condițiilor de lucru este posibil să se modifice și etapa determinantă de viteză, uneori două fenomene cu rezistențe egale sau apropiate influențând concomitent procesul global. Desecori în practică modelele simplificate alese nu reflectă suficient de bine fenomenele în ansamblu în orice moment al desfășurării lor, fiind necesare modele mai complexe⁵⁴².

Pentru cazul concret al clormetilării copolimerului macroporos C₄-7/65 cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic s-a constatat mai înainte că procesul decurge în conformitate cu modelul de reacție omogen doar în perioada inițială, după scurgerea căreia viteza procesului global nu mai este determinată de cinetica chimică propriu-zisă, rezultatele experimentale nemăfiind în concordanță cu acest model.

În cele ce urmează se va verifica, pe baza modelului cu mică nereacționat, dacă după perioada inițială de reacție viteza globală a procesului este determinată de difuziunea reactantului prin pelicula de lichid din jurul granulei de copolimer sau de transferul său prin faza solidă, de copolimer clormetilat.

a) Difuziunea prin pelicula de lichid este determinantă.

În această situație variația concentrației reactantului A din faza lichidă va fi cea indicată în fig. 56⁵⁴³.

Se poate observa că la suprafața granulei solide nu mai există reactant lichid, cu alte cuvinte el este consumat integral imediat ce ajunge pe această suprafață și nu mai respare datorită ireversibilității reacției.

În general fluxul de substanță care pătrunde prin difuziune printr-un strat de lichid este direct proporțional cu suprafața de difuziu-

,cu gradientul de concentrație și cu coeficientul de difuziune și invers proporțional cu grosimea stratului.

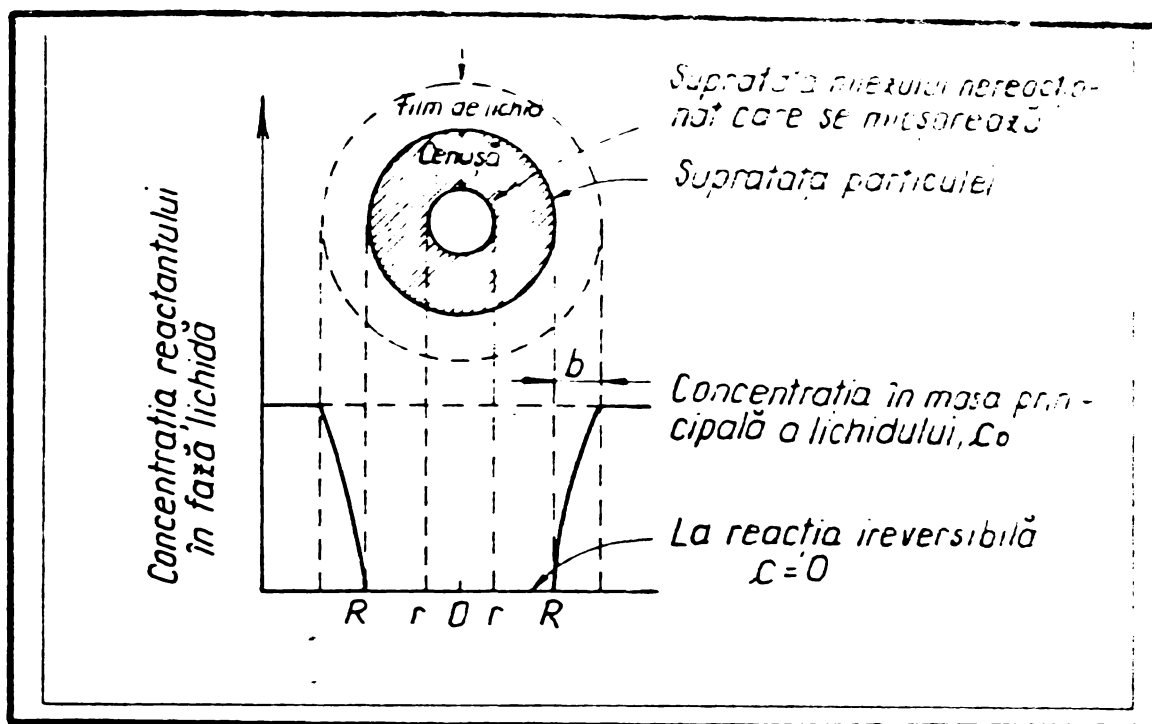


Fig.56.Reprezentarea unei particule reactante în cazul în care procesul este determinat de difuziunea prin filmul de lichid din jurul particulei solide⁵⁴³.

În analiza procesului de difuziune ce are loc prin pelicula de lichid din jurul unei granule sferice de copolimer se poate neglija turbura acesteia⁵⁵⁰. În acest caz debitul molar al reactantului ce trece prin pelicula de lichid (fluxul moleculelor de reactant raportat la unitatea de timp) va fi dat de relația:

$$- dN/dt = 4\pi R^2 \cdot (C_0 - C) \frac{D}{b} \quad (2.37.), \text{unde}$$

- C_0 = concentrația reactantului în masa de lichid
- C = concentrația reactantului la suprafața granulei
- D = coeficientul de difuziune al reactantului prin peliculă
- b = grosimea peliculei.

Concentrația reactantului în faza lichidă (C_0) poate fi considerată constantă datorită excesului de reactant, iar concentrația sa la suprafața granulei (C) este egală cu zero, reactantul consumându-se integral pe această suprafață (v.și fig.56). Astfel relația (2.37.) se reduce la:

$$- dN/dt = 4\pi R^2 \cdot C_0 \frac{D}{b} \quad (2.38.)$$

Acest debit molar poate fi raportat și la descreșterea de volum sau de rază a miezului nereacționat care însoțește consumarea integrală

reactantului lichid:

$$- dN/dt = - C_s \cdot dV/dt = - C_s \cdot d(\frac{4}{3}\pi r^3)/dt = - 4\pi r^2 \cdot C_s \frac{dr}{dt} \quad (2.39.)$$

unde

C_s = concentrația reactantului solid (concentrația nucleelor aromatice în copolimer)

r = raza miezului nereacționat.

Prin egalarea ecuațiilor (2.38.) și (2.39.) și rearanjare se obține descrierea modului în care miezul nereacționat se micșorează în timp în urma reacției:

$$- \frac{C_s \cdot b}{R^2} \int_R^r r^2 dr = C_o \cdot D \int_0^t dt \quad (2.40.)$$

după integrare:

$$t = \frac{C_s \cdot R \cdot b}{3 \cdot D \cdot C_o} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right] \quad (2.41.)$$

Relația dintre gradul de clormetilare, X , și raza miezului nereacționat este:

$$1 - X = \frac{\text{volumul miezului nereacționat}}{\text{volumul total al particulei}} = \left(\frac{r}{R} \right)^3 \quad (2.42.)$$

Inlocuind relația (2.42.) în ecuația (2.41.) se obține relația dintre gradul de clormetilare X și timpul de reacție t :

$$t = \frac{C_s \cdot R \cdot b}{3 \cdot D \cdot C_o} \cdot X \quad (2.43.)$$

Conform acesteia reprezentarea grafică a gradului de clormetilare în funcție de timpul de reacție ar trebui să fie liniară, ceea ce nu concordă cu datele experimentale în cazul de față (v. fig. 50 și 51, p. 118 și 119). Se poate trage astfel concluzia că difuziunea prin pelicula de lichid ce înconjoară granula de copolimer nu reprezintă etapa determinantă de viteză la clormetilarea copolimerului macroporos $C_4-7/65$ cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic.

b) Difuziunea prin stratul clormetilat este etapa determinantă.

Fig. 57 reprezintă situația în care rezistența opusă difuziunii reactantului lichid prin stratul deja clormetilat determină viteza de reacție.

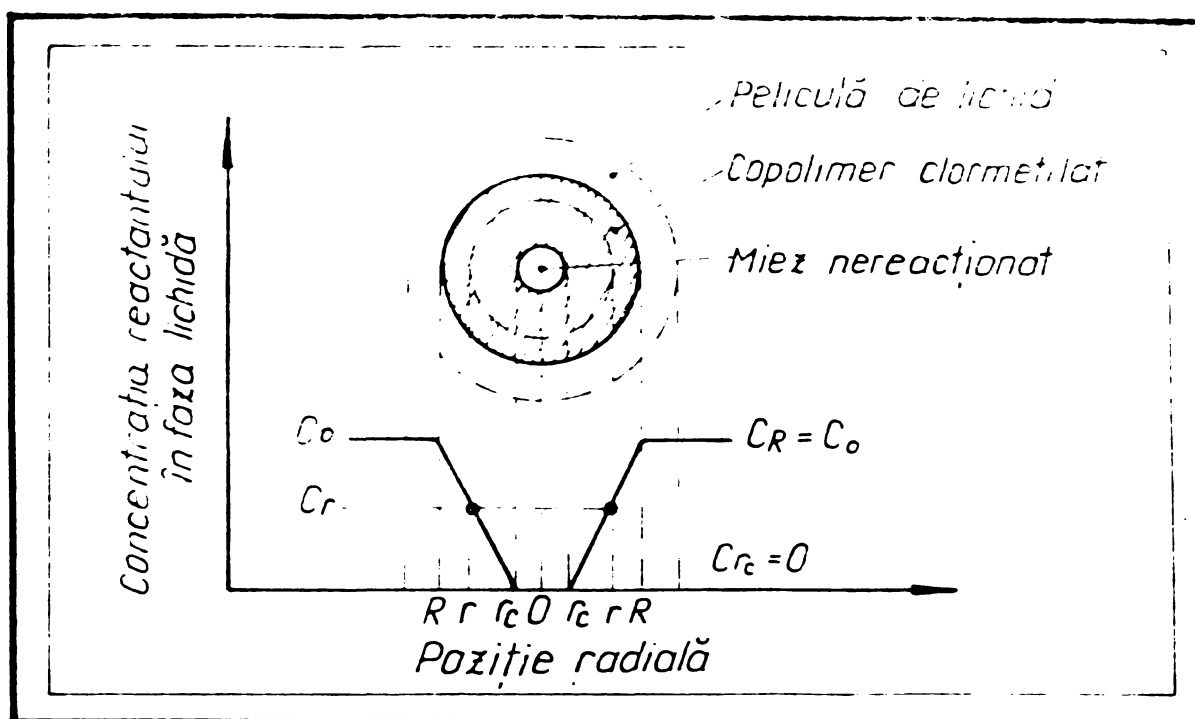


Fig.57.Reprezentarea unei particule reactante în cazul în care rezistența determinantă de viteză a procesului este difuziunea reactantului lichid prin stratul deja reacționat⁵⁴³.

Debitul molar al reactantului lichid care străbate o crustă de rază r și grosime dr este dat de relația:

$$- dN/dt = 4\pi r^2 \cdot D_e \frac{dC}{dr} \quad (2.44.), \text{unde}$$

D_e = coeficientul efectiv de difuziune a reactantului prin stratul reacționat.

Condițiile limită ale relației (2.44.) sînt următoarele:

la $r = R, C = C_0$

la $r = r_c, C = 0$ - întrucît reactantul se consumă integral imediat ce ajunge la suprafața miezului nereacționat. Introducînd aceste limite în ecuația (2.44.) se obține relația:

$$- dN/dt = 4\pi R \cdot r_c \cdot D_e \frac{C_0}{R - r_c} \quad (2.45.)$$

Pe de altă parte acest debit molar poate fi raportat și la descrescerea de volum sau de rază a miezului nereacționat care însoțește consumarea reactantului lichid:

$$- dN/dt = - C_s \cdot dV/dt = - 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} C_s \quad (2.46.), \text{unde}$$

C_s = concentrația nucleelor aromatice din copolimer.

Egalînd ecuațiile (2.45.) și (2.46.) și separînd variabilele se obține relația:

$$- C_s \int_R^{r_c} \frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \cdot r_c^2 \cdot dr_c = D_e \cdot C_o \int_0^t dt \quad (2.47.),$$

cărei integrare conduce la relația dintre timpul de reacție și raza miezului nereacționat:

$$C_s \left(\frac{R^2}{2} - \frac{r_c^2}{2} - \frac{R^2}{3} + \frac{r_c^3}{3R} \right) = D_e \cdot C_o \cdot t \quad (2.48.),$$

care adusă la forma cea mai simplă:

$$1 - \frac{3r_c^2}{R^2} + \frac{2r_c^3}{R^3} = \frac{6 \cdot D_e \cdot C_o}{C_s \cdot R^2} \cdot t \quad (2.49.).$$

Înlocuind razele cu conversia fracțională (gradul de clorometilare) pe baza relației (2.42.) se obține expresia finală:

$$3 - 3(1 - X)^{2/3} - 2X = \frac{6 \cdot D_e \cdot C_o}{C_s \cdot R^2} \cdot t \quad (2.50.),$$

care reprezintă ecuația unei drepte de forma $y = kx$. Valabilitatea ecuației (2.50.) a fost verificată cu ajutorul valorilor experimentale ale lui X și t prezentate în tabelele 38 și 39 (p.118 și 119) reprezentând grafic expresia $[3 - 3(1 - X)^{2/3} - 2X]$ în funcție de timpul de reacție pentru o dimensiune a granulelor la temperaturi diferite (fig.58) și respectiv pentru diferite dimensiuni ale granulelor la aceeași temperatură de reacție (fig.59).

Se observă că dreptele din fig.58 și 59 au o deviație de la liniaritate în apropierea originii, ceea ce confirmă faptul că în perioada inițială de reacție fenomenul global nu este controlat de difuziune, până în momentul în care stratul de polimer clorometilat atinge o anumită grosime. Acest lucru concordă cu constatarea anterioară (p.123), conform căreia în etapa inițială a reacției fenomenul este controlat de cinetica chimică propriu-zisă.

Din pantele dreptelor reprezentate în fig.58 și 59 se pot calcula coeficienții de difuziune efectivi (D_e) ai reactantului prin stratul clorometilat pe baza relației (2.51.), derivată din ecuația (2.50.):

$$\text{panta } k = \frac{6 \cdot D_e \cdot C_o}{C_s \cdot R^2} \quad (2.51.),$$

de unde rezultă

$$D_e = \frac{k \cdot C_s \cdot R^2}{6 \cdot C_o} \quad (2.52.), \text{ unde}$$

C_s = concentrația nucleelor aromatice din matricea polimeră

\bar{R} = raza medie a granulelor de copolimer

C_0 = concentrația agentului de clormetilare în faza lichidă (cunoscută din condițiile experimentale: 7 mmoli/cm^3).

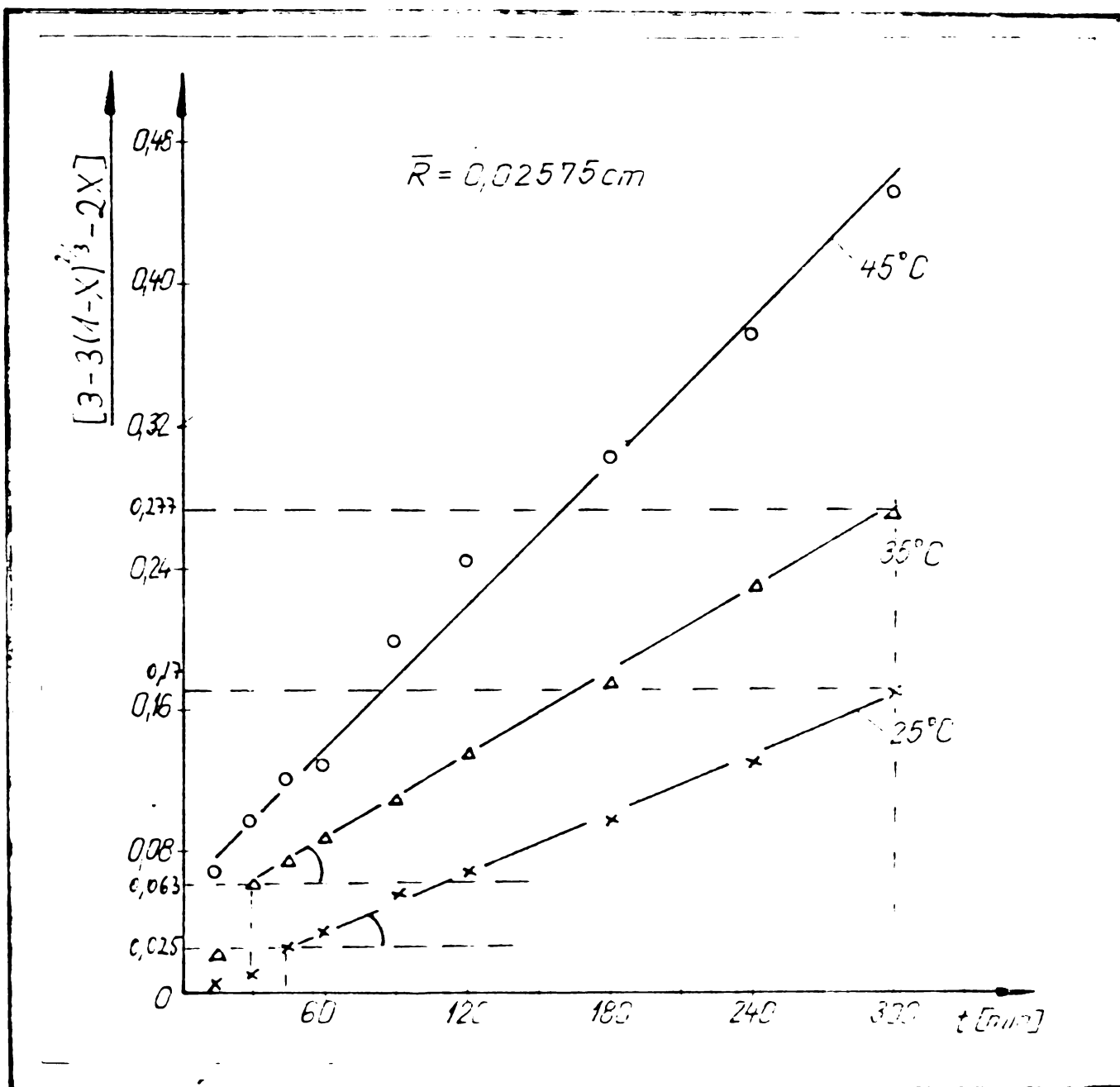


Fig.58. Verificarea modelului de transfer prin crustă (ecuația 2.50.) pentru clormetilarea copolimerului macroporos $C_4-7/65$ cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic, utilizând datele experimentale din tabela 38 (p.118); $\bar{R} = 0,02575 \text{ cm}$.

Concentrația nucleelor aromatice în matricea polimeră se calculează pe baza densității copolimerului (1 g/cm^3) și a masei moleculare medii a unității structurale de copolimer⁵¹⁵, care pentru un grad de reticulare de α DVB este:

$$M_{\text{cop.}} = 0,93 \cdot M_{\text{St.}} + 0,07 \cdot M_{\text{DVB}} = 0,93 \cdot 104 + 0,07 \cdot 130 = 106 \quad (2.53.)$$

Cu această valoare rezultă:

$$C_s = 10^3 / 106 = 10 \text{ mmoli/cm}^3 \quad (2.54.)$$

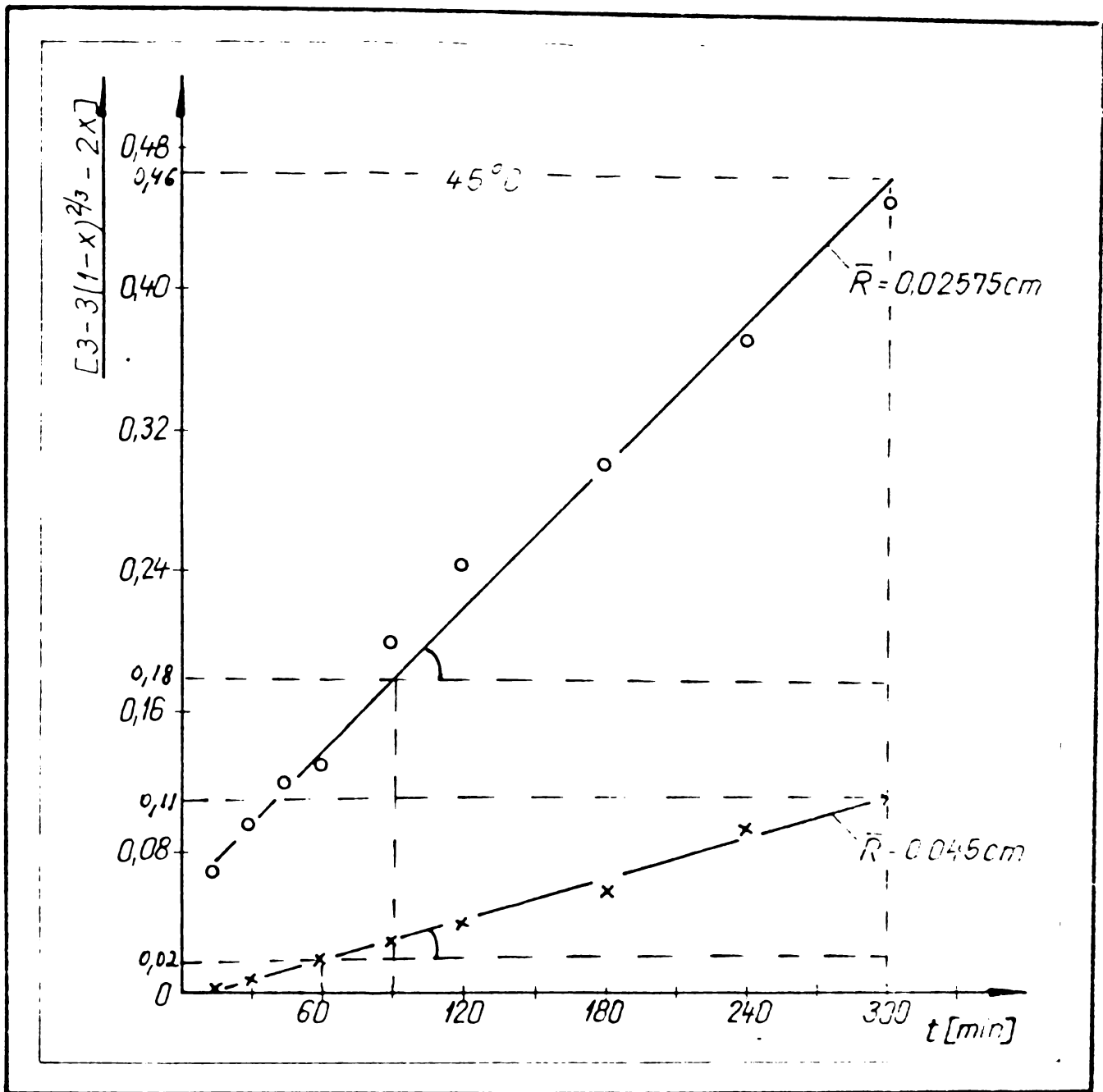


Fig.59. Verificarea modelului de transfer prin crustă (ecuația 2.50.) pentru clormetilarea copolimerului macroporos C₄-7/65 cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic, utilizând datele experimentale din tabela 39 (p.119); temperatura 45°C.

Înlocuind în formula (2.52.) valorile numerice cunoscute ale lui C_s, C_0 și \bar{R} , precum și cele ale lui k (determinate grafic din fig. 50 și 59) s-au calculat coeficienții efectivi de difuziune ai agentului de clormetilare prin crusta de copolimer clormetilat, rezultatele fiind indicate în tabela 43.

După cum se poate observa, valoarea coeficientului efectiv de difuziune variază direct proporțional cu temperatura de reacție și este independentă de mărimea perlelor de copolimer.

Menționăm că în cazul clormetilării copolimerilor stiren-DVA gel cu CME și catalizator $ZnCl_2$ Esipov și colab.^{43c} au constatat existența unei proporționalități directe între coeficientul efectiv de difuziune și dimensiunea granulelor de copolimer, explicînd-o prin afinarea mai a-

constată a straturilor exterioare ale perlelor mari, în comparație cu cele mici, ca urmare a variației de volum provocată de clormetilare.

Tabela 43. Valorile coeficienților efectivi de difuziune a agentului de clormetilare prin crusta de copolimer clormetilat în cazul clormetilării copolimerului macroporos C₄-7/65 cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic, calculate cu relația (2.52.); (pentru condițiile experimentale v. tabelele 38 și 39, p. 118 și 119).

Nr. crt.	Temperatura °C	Granulația mm	Raza medie \bar{R} cm	Panta k, sec. ⁻¹ (din fig. 58; 59)	D _e cm ² /sec.
1.	25	0,4-0,63	0,02575	9,48·10 ⁻⁶	14,96·10 ⁻¹⁰
2.	35	0,4-0,63	0,02575	13,20·10 ⁻⁶	20,83·10 ⁻¹⁰
3.	45	0,4-0,63	0,02575	22,20·10 ⁻⁶	30,04·10 ⁻¹⁰
4.	45	0,8-1,00	0,04500	6,25·10 ⁻⁶	30,13·10 ⁻¹⁰

Faptul că în cazul clormetilării copolimerului macroporos C₄-7/65 cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic coeficientul efectiv de difuziune a agentului de clormetilare prin crusta de copolimer clormetilat nu depinde de mărimea perlelor de copolimer (v. tab. 43.) poate fi explicat prin variația de volum mult mai redusă a acestui tip de copolimer, datorită structurii sale macroporoase, având ca efect reducerea sensibilă a tensiunilor interne și a neuniformităților structurale radiale în perle.

×

×

×

2.2.3.2. Clormetilarea cu clorură de acetil și metilal.

După cum am mai amintit (cap.2.1.1.), relativ recent s-a comunicat o nouă metodă de sinteză a CME pornind de la clorură de acetil și metilal (dimetoximetan), sub acțiunea catalitică a metanolului⁴⁹⁴ (v.ec.2.7.-2.9., p.47). În urma reacției ar rezulta un amestec echimolecular de acetat de metil și CME, care formează o singură fază organică, unitară. Pornind de la aceasta s-a verificat posibilitatea clormetilării directe a copolimerilor stiren-DVB cu clorură de acetil și metilal, sub acțiunea catalitică a SnCl_4 , CME fiind generat in situ.

Intr-o primă fază s-a cercetat sistemul clorură de acetil-metilal-metanol. După amestecarea reactanților la temperatura de $10-25^\circ\text{C}$ (raport molar clorură de acetil/metilal/metanol = 1/1,01/0,02) și staționare timp de 24 ore la temperatura camerei, în scopul determinării compoziției amestecului de reacție acesta s-a analizat gaz-cromatografic (lungimea coloanei 3 m, umplutură Viopor 25/90 impregnat cu 30 % tricrezilfosfat, temperatura coloanei 90°C , gaz purtator H_2 , debit 60 ml/min, cantitate injectată 2 μl), cromatograma fiind prezentată în fig.60.

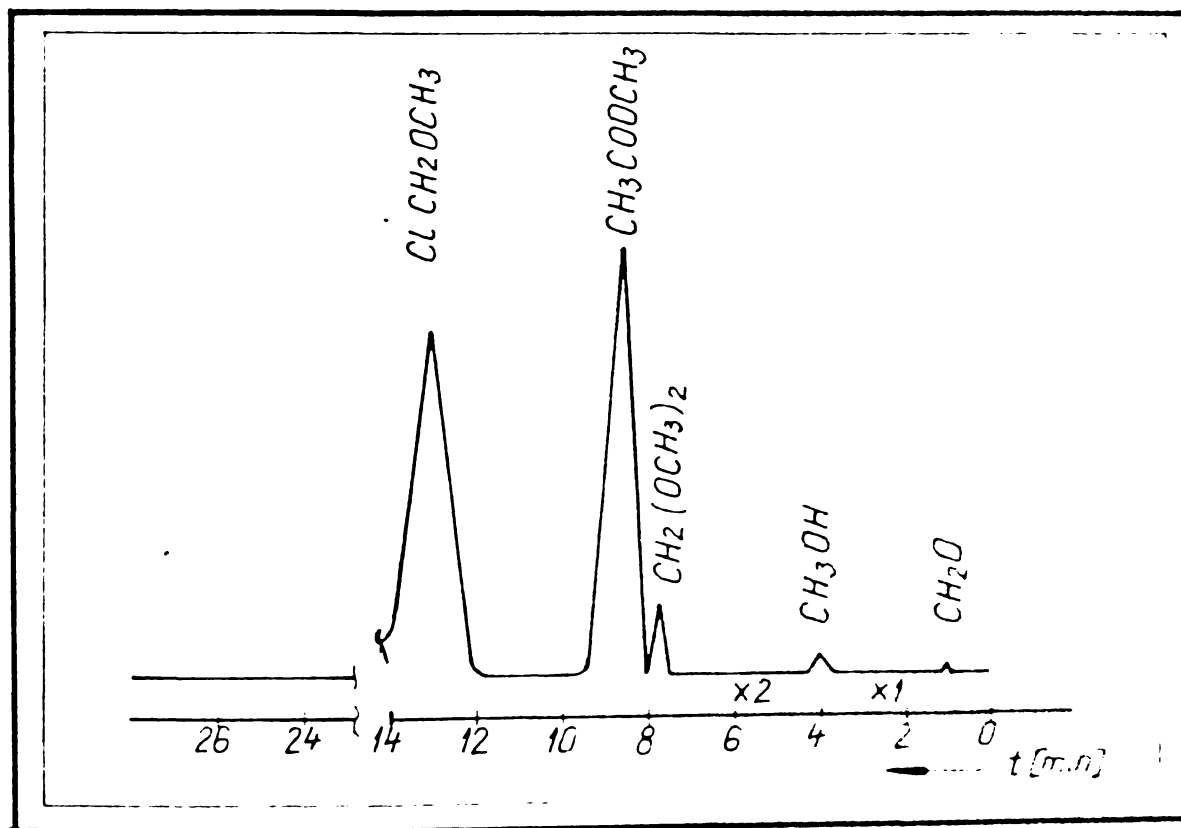


Fig.60. Cromatograma sistemului clorură de acetil-metilal-metanol (raport molar 1/1,01/0,02) după staționare timp de 24 ore la temperatura camerei (0,07 % formaldehidă, 0,61 % metanol, 3,29 % metilal, 47,0 % acetat de metil și 48,96 % CME).

Cromatograma atestă transformarea completă a clorurii de acetil, Prezența în masa de reacție a acetatului de metil și a CME aproximativ

în raportul molar 1:1, precum și absența totală a BCME, a cărui prezență nu poate fi evitată complet în cazul obținerii CME prin metoda Henry-Littersheid (v. cap. 2.1.2.).

Pentru verificarea acestor rezultate s-a înregistrat și spectrul RMP al amestecului de reacție (fig. 61; aparat Tesla BS 467 C - 80 MHz, standard intern tetrametilsilan, solvent CCl_4 , temperatură 28°C).

Spectrul RMP confirmă rezultatele analizei gaz-cromatografice, deosebindu-se de cel al CME sintetizat prin metoda Henry (v. fig. 20, p. 55) prin absența completă a semnalului caracteristic BCME (singlet de doi protoni la 5,56 ppm, $-\text{OCH}_2\text{Cl}$) și a celor două semnale datorate acetalului alcoolului clormetilic (ipotetic) cu formaldehida (singlete la 4,75 ppm și 5,46 ppm). Sînt prezente semnalele datorate acetatului de metil (singlete de trei protoni la 2,01 ppm, CH_3-CO și la 3,61 ppm, $\text{CH}_3-\text{O}-$), metilalului (singlete la 3,29 ppm și 4,46 ppm) și CME (singlet de trei protoni la 3,49 ppm, $-\text{OCH}_3$ și singlet de doi protoni la 5,40 ppm, $-\text{OCH}_2\text{Cl}$).

Raportul molar acetat de metil/CME/metilal calculat pe baza acestor semnale este de 1,12/1/0,17, corespunzînd unei compoziții procentuale de 49,01 % CME, 47,00 % acetat de metil și 3,99 % metilal, în bună concordanță cu rezultatul analizei gaz-cromatografice.

Cu acest amestec de reacție s-au efectuat clormetilări ale copolimerului macroporos $\text{C}_4-7/65$, utilizînd SnCl_4 drept catalizator. Condițiile de reacție și rezultatele obținute sînt indicate în tabela 44.

Tabela 44. Condițiile de reacție și rezultatele obținute la clormetilarea copolimerului $\text{C}_4-7/65$ cu clorură de acetil și metilal, sub acțiunea catalitică a SnCl_4 (temperatură de reacție 55°C , durată 5 ore, raport molar cop./ $\text{SnCl}_4 = 1/0,30$).

Nr. crt.	Raport molar cop./ $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2/\text{CH}_3\text{OH}$	% Cl	X
1.	1/5/5,05/0,1	12,5	0,44
2.	1/4/4,04/0,08	12,0	0,42
3.	1/3/3,03/0,06	12,3	0,43

Se poate observa că deși reacția s-a desfășurat în condiții optime (stabilite anterior pentru clormetilarea cu CME și catalizator SnCl_4 , v. cap. 2.2.1.1.), gradul de substituție atins prin această variantă de clormetilare este sensibil mai redus decît în cazul celorlalte variante prezentate anterior. Această diferență nu poate fi pusă pe seama eventualei umflări mai reduse a copolimerului în mediul de reacție compus din acetat de metil și CME, întrucît coeficienții de umflare a copolimerului $\text{C}_4-7/65$ în acetat de metil și alți solvenți, inclusiv CME, sînt sensibili

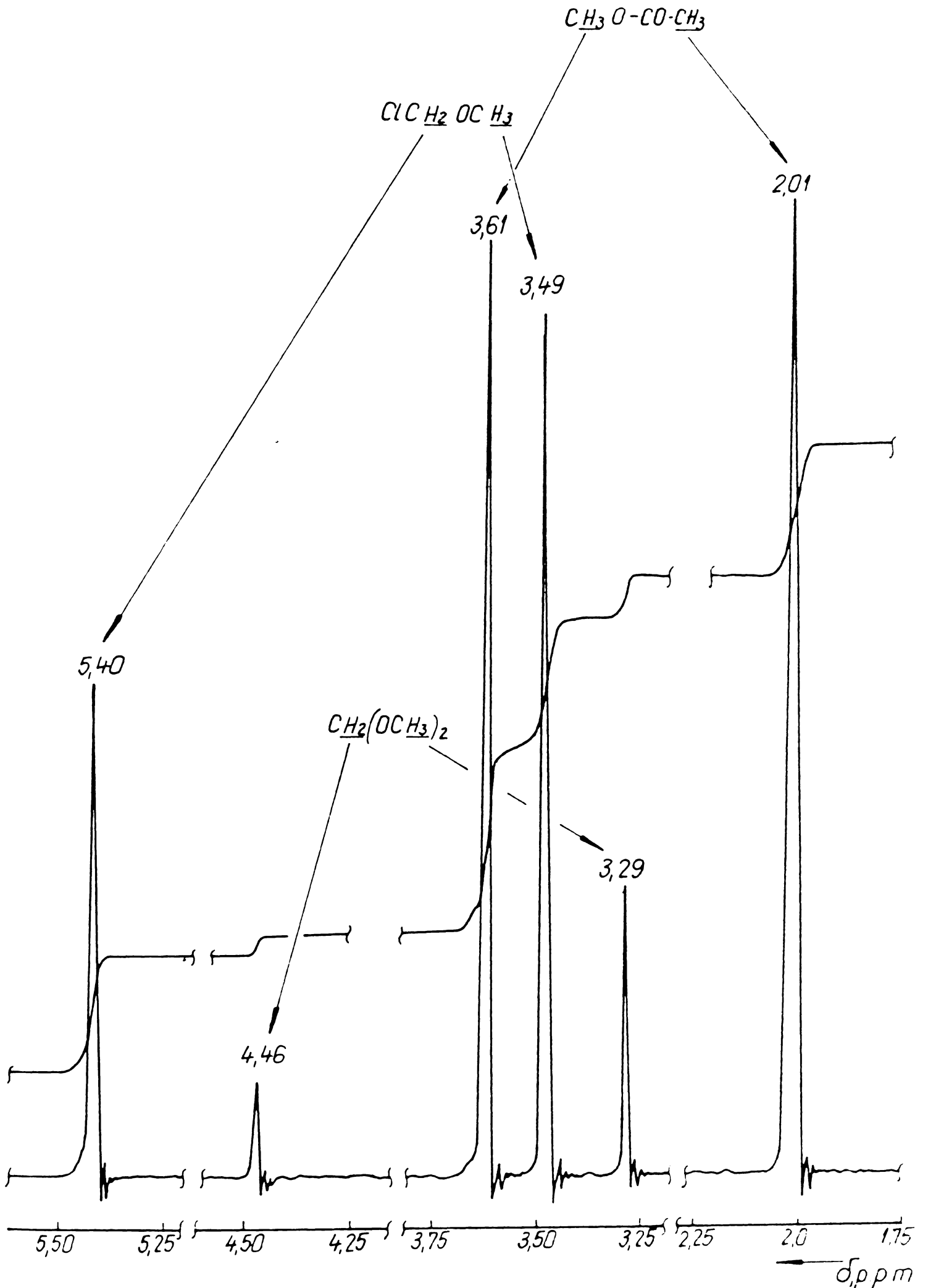


Fig. 61. Spectrul RMP al amestecului de reacție format de clorura de acetil, metilal și metanol (raport molar 1/1,01/0,02)

egali (v.tabela 45). De altfel porozitatea copolimerului C₄-7/65 reduce ea însăși într-o oarecare măsură influența fenomenului fizic, de difuziune a reactantului prin faza solidă, asupra cineticii globale a procesului.

Tabela 45. Coeficienții de umflare a copolimerului C₄-7/65 în diferiți agenți (după 24 ore la 20°C).

Nr.crt.	Agent de umflare	Coeficient de umflare	
		cm ³ /g	cm ³ /cm ³
1.	Acetat de metil	4,4	1,89
2.	Diclorețan	4,4	1,89
3.	Toluen	4,4	1,89
4.	Eter de petrol	4,3	1,83
5.	CME	4,0	1,67

Rezultă deci că gradul de substituție mai redus atins pe această cale se datorește exclusiv unor fenomene chimice, respectiv prezenței acetatului de metil care manifestă un efect de solvent nefavorabil asupra halogeno-alchilării Friedel-Crafts a nucleelor aromatice din copolimer.

Pe baza rezultatelor obținute se poate trage concluzia că această variantă nouă de clormetilare, nesemnălată încă în literatură^{414-418,422a}, deși prezintă avantajul că nu implică separarea CME, nu este recomandabilă în cazul copolimerilor stiren-DVB, putând da însă rezultate mai bune în cazul clormetilării unor compuși aromatici simpli în mediu omogen.

Noua metodă de clormetilare s-ar putea dovedi utilă și practică doar în sinteze de laborator, ea nefiind competitivă din punct de vedere economic cu variantele cunoscute datorită prețului ridicat al clorurii de acetyl. Investigațiile în acest sens nu au continuat, calea rămânând deschisă unor cercetări viitoare.

2.2.4. Asupra reticulării suplimentare a rețelelor polistirenice în timpul reacției de clormetilare.

Apariția reticulărilor suplimentare în cursul clormetilării polimerilor (v.ec.2.22. și 2.23., p.66), care duce la obținerea unor produse insolubile plecând de la polistiren liniar, respectiv a unor copolimeri clormetilați având un grad de reticulare mai ridicat decât cel al copolimerilor supuși reacției, a fost evidențiată deja în primele lucrări referitoare la clormetilarea (co)polimerilor stirenului^{104,385}. Ulterior s-a cercetat în special modul în care reticulările suplimentare influențează

caracteristicile fizico-chimice și funcționale ale anioniților obținuți prin aminarea produselor clormetilate⁴³⁹, fiind publicate și unele lucrări în care se menționează condițiile în care această reacție secundară poate fi redusă sau favorizată^{422a,425,432}. Datele publicate în acest sens sînt însă destul de relative, fiind cu totul insuficiente pentru determinarea cantitativă a reticulărilor suplimentare produse în timpul clormetilării unui anumit copolimer, între altele și datorită numărului mare de variabile care intervin (inclusiv tipul de copolimer, respectiv gradul de reticulare și porozitatea sa).

Capitolul de față are drept scop analizarea comparativă a reticulărilor suplimentare produse în cazul concret al clormetilării copolimerului macroporos C₄-7/65 în diferite condiții de reacție, atât prin varianta cu CME și catalizatori de tip acid Lewis (SnCl₄, FeCl₃, AlCl₃, ZnCl₂), cât și prin varianta cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic.

Reticulările suplimentare sînt apreciate în funcție de volumul de produs clormetilat umed rezultat în urma clormetilării a 100 g copolimer și în funcție de coeficienții de umflare în toluen a produselor clormetilate, fiind determinate cantitativ, prin calcul, cu ajutorul formulei²⁹²:

$$\text{grupări } -\text{CH}_2- \text{ [mvali/g]} = \frac{G_p - G_o - \frac{G_p \times a}{100} \times \frac{49,5}{35,5}}{14 \times G_p} \times 1000 \quad (2.55.)$$

unde

G_p = greutatea produsului clormetilat uscat

G_o = greutatea copolimerului supus reacției

a = procentul de clor din produsul clormetilat

14; 35,5 și 49,5 = greutățile corespunzătoare grupărilor $-\text{CH}_2-$, Cl și $-\text{CH}_2\text{Cl}$.

Condițiile de clormetilare a copolimerului, mărimile care depind de reticularea suplimentară (volumul de produs clormetilat umed obținut din 100 g copolimer, coeficienții de umflare în toluen), precum și valorile acestora determinate prin calcul cu ajutorul formulei de mai sus sînt indicate în tabela 46. Pentru o mai bună comparație în ultima coloană este indicat raportul dintre reticularea suplimentară produsă în diferite condiții de reacție și cea produsă la clormetilarea cu CME și catalizator ZnCl₂, considerată în mod convențional egală cu unitatea.

După cum se poate observa, volumul produsului clormetilat obținut dintr-o anumită cantitate de copolimer are o valoare redusă pentru aprecierea cantitativă a reticulărilor suplimentare, acesta depinzînd de fapt de doi factori, în sens antagonist (este direct proporțional cu conținutul procentual de clor din produsul clormetilat și invers proporțional cu reticularea suplimentară). Această mărime poate da indicații clare asupra

Tabela nr.46 Reticularea suplimentară a copolimerului
 macropora C₄-7/65 în cursul clorometilării, în funcție de condițiile de reacție.

Proba Nr.	Condiții de clorometilare	Cl %	Produs elementar rezultat din 100 g cop.		g(uscăt)	Coeficient de umflare în toluen		Reticularea su- plimentară cel- culată (punți CH ₂ -) mvali/g	Reticularea suplimenta- ră raportă tă la cea a probei nr.6
			ml/umed/ 3	4		cm ³ /cm ³ 5	cm ³ /g 6		
0	1	2	3	4	5	6	7	8	
1.	Variante 1, 57°C, 0,5 moli FeCl ₃ /mol cop	22,24	410	193,2	1,25	2,92	12,3	123	
2.	Variante 1, 45°C, 0,1 moli FeCl ₃ /mol cop.	24,26	332	140	1,40	3,54	2,2	22	
3.	Variante 1, 57°C, 0,5 moli SnCl ₄ /mol cop.	22,70	415	146,44	1,38	3,31	0,05	0,5	
4.	Variante 1, 57°C, 0,25 moli SnCl ₄ /mol cop.	18,25	354	134,24	1,40	3,32	0,05	0,5	
5.	Variante 1, 57°C, 0,6 moli ZnCl ₂ /mol cop.	20,87	364	141,2	1,38	3,35	0,1	1	
6.	Variante 1, 57°C, 0,45 moli ZnCl ₂ /mol cop	19,81	356	138,4	1,37	3,30	0,1	1	
7.	Variante 1, 57°C, 1,0 moli AlCl ₃ /mol cop.	19,5	354	133,4	1,37	3,33	0,7	7	

- / -

Tab. 46 - continuare

0	1	2	3	4	5	6	7	8
8.	Varianta 1, 57°C, 0,7 mol AlCl ₃ /mol cop.	18,0	350	134,4	1,58	3,32	0,3	3
9.	Varianta 2, 45°C, 1,5 % H ₂ O în soluția MeOH - CH ₂ O	18,0	330	161,2	1,28	2,89	9,2	92
10.	Varianta 2, 45°C, 15 % H ₂ O în soluția MeOH - CH ₂ O	18,40	352	138,8	1,42	3,77	0,8	8
11.	Varianta 2, 60°C, 1,5% H ₂ O în soluția MeOH - CH ₂ O.	19,45	330	175,6	1,25	2,85	11,3	113
12.	Varianta 2, 60°C, 15 % H ₂ O în soluția MeOH - CH ₂ O	19,70	372	153,6	1,36	3,20	5,3	53

a) - Varianta 1 : raport molar cop/CME = 1/7 ; timp de reactie 5 ore.

- Varianta 2 : raport molar cop/MeOH/CH₂O/H₂SO₄/FeCl₃ = 1/3/3/3/0,085 ; timp de reactie 5 ore

reticulării suplimentare doar în cazul clormetilării aceluiași tip de copolimer în condiții diferite, dar care duc la produse clormetilate cu conținuturi procentuale de clor identice sau foarte apropiate. Cu toate acestea, după câștigarea unei anumite rutine în sinteza anioniților în general, volumul produsului clormetilat ușor obținut dintr-o cantitate dată de copolimer poate constitui un criteriu empiric util pentru aprecierea imediată, semicantitativă, a modului în care s-a desfășurat reacția.

Coeficientul de umflare în toluen este mai util pentru aprecierea reticulării (totale) a produselor clormetilate, în special în cazul exprimării sale în cm^3/cm^3 , caz în care el exprimă o variație de volum în adevăratul înțeles al cuvântului. Între acest coeficient și reticularea totală a produselor clormetilate există o relație de proporționalitate inversă.

În literatură s-a sugerat și posibilitatea determinării cantitative a reticulărilor suplimentare prin spectroscopia de vibrație-rotatie²⁹². După cum se va arăta însă într-unul din capitolele următoare, determinările proprii în acest sens nu au fost încoronate de succes, spectrele IR ale produselor clormetilate nepermițând nici măcar aprecierea semicantitativă a reticulărilor produse în cursul reacției de clormetilare.

Singura modalitate de determinare exactă a punților $-\text{CH}_2-$ din produsele clormetilate rămâne calculul cu ajutorul formulei (2. .), dar în vederea obținerii unor rezultate corecte este necesară determinarea exactă a greutății produsului de reacție uscat, ceea ce presupune o acuratețe deosebită în efectuarea experimentărilor (clormetilare, spălarea avansată a produselor clormetilate și uscarea acestora la greutate constantă).

Rezultatele din tabela 46 confirmă cele stabilite în cadrul capitolului 2.2.1. Activitatea catalizatorilor în promovarea reticulării suplimentare scade în ordinea $\text{FeCl}_3 \gg \text{AlCl}_3 > \text{ZnCl}_2 \approx \text{SnCl}_4$, diferențele între ultimii trei fiind relativ mici.

În cazul clormetilării cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic reticulările suplimentare se situează într-un domeniu larg, în funcție de condițiile de reacție (temperatură și concentrația apei în soluția metanolică de formaldehidă, deci concentrația acidului sulfuric din amestecul de reacție). În funcție de acestea reticularea suplimentară poate fi apropiată de cea produsă în cazul clormetilării cu CME și catalizator FeCl_3 (ca limită maximă) sau AlCl_3 (ca limită minimă), fără a putea fi redusă la nivelul celei obținute cu CME și catalizator SnCl_4 sau ZnCl_2 . Dacă se dată cu reducerea concentrației acidului sulfuric din masa de reacție scade și proporția reticulărilor suplimentare, motiv din care se recomandă ca soluția metanolică de formaldehidă să conțină 10-15 % apă la un ra-

ort molar $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}/\text{HSO}_3\text{Cl} = 1/1/1$ (un conținut de apă mai ridicat are ca efect scăderea activității catalitice a H_2SO_4 în reacția principală de clormetilare; v. și fig. 46, p. 109). Creșterea temperaturii de reacție și ea ca efect favorizarea formării punților $-\text{CH}_2-$, pentru reducerea grea se recomandă o temperatură de reacție de max. 45°C (la care gradul de clormetilare maxim și viteza de reacție sînt încă suficient de mari, v. și fig. 47, p. 111 și fig. 48, p. 118).

Aceste rezultate completează datele prezentate anterior (cap. 2.2.1.1.) în privința condițiilor optime de clormetilare a copolimerului macroporos $\text{C}_4-7/65$ cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic, sugerînd și posibilitatea reducerii reticulărilor suplimentare la clormetilarea copolimerilor gel cu CME și catalizator acid sulfuric (cap. 2.2.2.) prin scăderea concentrației acestuia la cca. 80 %; investigațiile în acest sens nu au fost continuate, problema rămînd deschisă unor eventuale cercetări viitoare.

2.2.5. Influența clormetilării și a condițiilor ei de desfășurare asupra porozității copolimerului supus reacției.

Porozitatea copolimerilor depinde direct de gradul lor de reticulare precum și de natura și cantitatea agentului porogen (inert) adăugat amestecului de monomeri înainte de copolimerizare¹⁰⁹⁻¹¹⁴.

Intrucît proprietățile anioniților polistirenici, inclusiv porozitatea lor, pot fi influențate prin modificarea condițiilor de clormetilare^{292,293,439,440}, în cadrul capitolului de față se va urmări în ce măsură este afectată porozitatea copolimerului macroporos $\text{C}_4-7/65$ (volumul total al porilor și dimensiunile acestora) în urma clormetilării sale prin cele două variante (cu CME și catalizatori de tip acid Lewis, respectiv cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic).

Volumul total al porilor și distribuția volumului lor în funcție de rază s-a determinat prin porozimetria cu mercur^{251,554}, cu ajutorul unui porozimetru Carlo Erba model AG/65 (presiune de lucru 0-1000 bari, corespunzînd unui domeniu de raze ale porilor de $75 - 75 \cdot 10^3 \text{ \AA}$), utilizînd mostre de probe de 0,2-0,5 g (pentru care deplasarea curbei pe diagrama înregistratoare este de 15-30 mm, domeniu în care eroarea determinărilor este minimă).

Rezultatele obținute pentru copolimerul inițial supus reacției de clormetilare și pentru produsele clormetilate în diferite condiții sînt indicate în tabela 47.

Se constată că în toate cazurile introducerea grupărilor $-\text{CH}_2\text{Cl}$ în rețeaua macromoleculară are ca efect o ușoară mărire a volumului to-

copolimerului C₄-7/65 clorometilic

Porozitatea	Copolimer C ₄ -7/65 clorometilic (infinel)	Copolimer C ₄ -7/65 clorometilic			
		Proba 1 a)	Proba 2 b)	Proba 3 c)	Proba 4 d)
Volumul total al porilor, cm ³ /g	0,4321	0,4856	0,4478	0,4653	0,4647
Distribuția volumului porilor în funcție de mărime, %					
75 - 100 Å	7,50	5,12	5,76	5,76	4,79
100 - 300 Å	61,93	64,85	60,74	60,74	63,05
300 - 600 Å	19,20	22,00	23,89	25,60	23,33
600 - 1000 Å	1,77	3,75	3,41	2,38	2,53
1000 - 5000 Å	3,49	3,13	1,71	2,95	3,04
5000 - 10000 Å	2,62	1,87	0,34	1,19	1,63
10000 - 75000 Å	3,49	1,13	0,68	1,38	1,63

- a) 18,6% Cl ; condiții de clorometilare : raport molar cop/CME/SnCl₄ = 1/7/0,25 ; timp de reacție 5 ore, temperatură 57° C.
- b) 19,7% Cl ; condiții de clorometilare : raport molar cop/CME/ZnCl₂ = 1/7/0,45 ; timp de reacție 5 ore, temp.
- c) 18,8% Cl ; condiții de clorometilare : raport molar cop/CME/AlCl₃ = 1/7/0,75 ; timp de reacție 5 ore, temp. 57° C.
- d) 18,9% Cl ; condiții de clorometilare : raport molar cop/CME/FeCl₃ = 1/7/0,25 ; timp de reacție 5 ore, temp. 57° C.
- e) 18,8% Cl ; condiții de clorometilare : raport molar cop/MeOH/CH₂O/H₂SO₄/FeCl₃ = 1/3/3/0,085 ; temp. H₂O în soluția MeOH - CH₂O, timp de reacție 5 ore, temperatura 45° C.

al și porilor (cu cca. 5-10 %). De altfel, după cum s-a arătat (v. tab. 40) și la scară microscopică se constată o mărire a volumului copolimerilor în urma clormetilării sale.

În ceea ce privește distribuția porilor, față de copolimerul inițial se constată o ușoară reducere a ponderii porilor situați la extremitățile domeniului măsurat (sub 100 Å și peste 1000 Å), crescând cu 3-6% ponderea porilor cu razele cuprinse între 300 și 600 Å.

Între probele clormetilate cu CME și catalizatori de tip acid Lewis și cele clormetilate cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic nu se constată deosebiri sensibile în privința porozității în condițiile în care s-a desfășurat reacția. Această concluzie este importantă, reprezentând un argument suplimentar în favoarea aplicării industriale a clormetilării fără CME, care prezintă și numeroase alte avantaje tehnico-economice și sociale.

2.2.6. Studiul copolimerilor stiren-DVB clormetilați prin spectroscopia de vibrație- rotație.

Spectrele de vibrație- rotație, atât de utile în studiile de structură ale compușilor organici în general, sînt folosite cu succes și pentru cercetarea polimerilor²⁹⁴, inclusiv a rășinilor schimbătoare de ioni^{295,296}. În cele ce urmează sînt prezentate rezultatele proprii ale studierii pe această cale a copolimerilor stiren-DVB clormetilați.

Intrucît copolimerii nu sînt solubili în solvenți și nici termoplastici, în vederea studierii lor în IR se poate apela doar la tehnica de pastilare cu KBr sau la cea a suspensiilor de nujol, prima din ele fiind de preferat din motivele arătate la p. 21.

Pentru prepararea pastilelor bromura de potasiu a fost măcinată în prealabil într-o moară cu bile (tip Pulverisette-firma Frisch), iar apoi uscată la 180°C timp de 6 ore. Proba de copolimer a fost uscată sub vid (24 ore, 50°C, 5 mm Hg) și măcinată timp de 30 minute într-o moară vibratoare van Arden^{304,305} (K. Zeiss-Jena). Prin presare sub vid la o presă hidraulică (10 t/cm², presiune remanentă 1 mm Hg) s-au preparat pastile de KBr de 300 mg, concentrația copolimerului fiind de 1% (precizia cântărilor ± 0,1 mg).

Spectrele s-au înregistrat cu un aparat cu prisme și dublu fascicol tip Specord IR 71 (K. Zeiss-Jena) în domeniul 650-4000 cm⁻¹, plasîndu-se în fascicolul de referință o pastilă de KBr pură.

Făcînd abstracție de banda de absorbție lată de intensitate medie de la cca. 3400 cm⁻¹, datorată vibrației de valență a grupărilor -O-H asociate, atestînd prezența unor urme de solvenți (apă, metanol) în probe,

În domeniul $2000-4000\text{ cm}^{-1}$ în spectrele de absorbție ale copolimerilor stiren-DVB înainte și după clormetilare apar doar benzile datorate vibrațiilor de valență simetrice și asimetrice ale legăturii C-H caracteristice hidrocarburilor aromatice ($3000-3100\text{ cm}^{-1}$) și alifatică ($2875-2975\text{ cm}^{-1}$). Faptul că în copolimerii stiren-DVB clormetilați există două tipuri de grupe $-\text{CH}_2-$ (în catena polimeră principală și în grupările clormetilice) nu influențează aspectul spectrului în acest domeniu, numărul benzilor în comparație cu spectrul copolimerului neclormetilat nu se mărește. În cazul copolimerilor clormetilați vibrația de valență C-H din gruparea $-\text{CH}_2\text{Cl}$ suferă o deplasare spre cifre de undă mai mari, plasându-se la peste 3000 cm^{-1} , în domeniul caracteristic atomilor de carbon aromatici sau nesaturați. Fenomenul se datorește efectului -I al atomilor electronegativi de clor, care influențează hibridizarea atomilor de carbon: orbitalii legăturii C-H devin mai bogăți în componentă s, iar constanta de forță (deci și frecvența) manifestă o creștere corespunzătoare⁵⁵⁵.

Astfel, spectrele de absorbție în domeniul $2000-4000\text{ cm}^{-1}$ ale copolimerilor stiren-DVB înainte și după clormetilare (fig. 62 și 63) nu diferă sensibil, fiind aproape identice cu cele ale etilbenzenului (fig. 64) considerat "model micromolecular" și al polistirenului liniar (fig. 65), motiv din care acest domeniu nu prezintă interes deosebit pentru studierea acestor produse. Se poate face doar remarca că o dată cu trecerea de la modelul micromolecular (etilbenzen) la copolimeri și de la aceștia la copolimerii clormetilați benzile din acest domeniu devin mai estompate, pierzând din intensitate. Această remarcă concordă cu observația mai generală conform căreia spectrele IR ale polimerilor sînt de obicei mai simple decît cele ale modelelor micromoleculare, conținînd doar benzile de absorbție mai intense²⁹⁵.

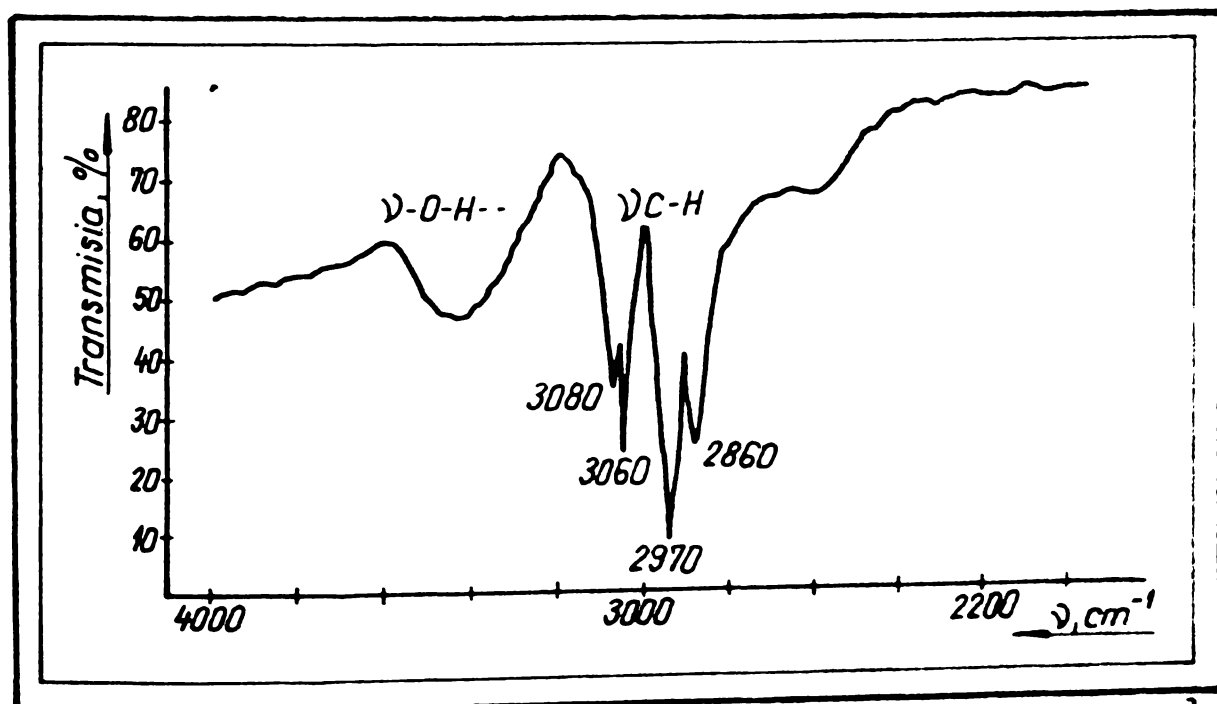


Fig. 62. Spectrul de absorbție în domeniul $2000-4000\text{ cm}^{-1}$ al copolimerului stiren-DVB macroporos C4-7/65 înainte de clormetilare.

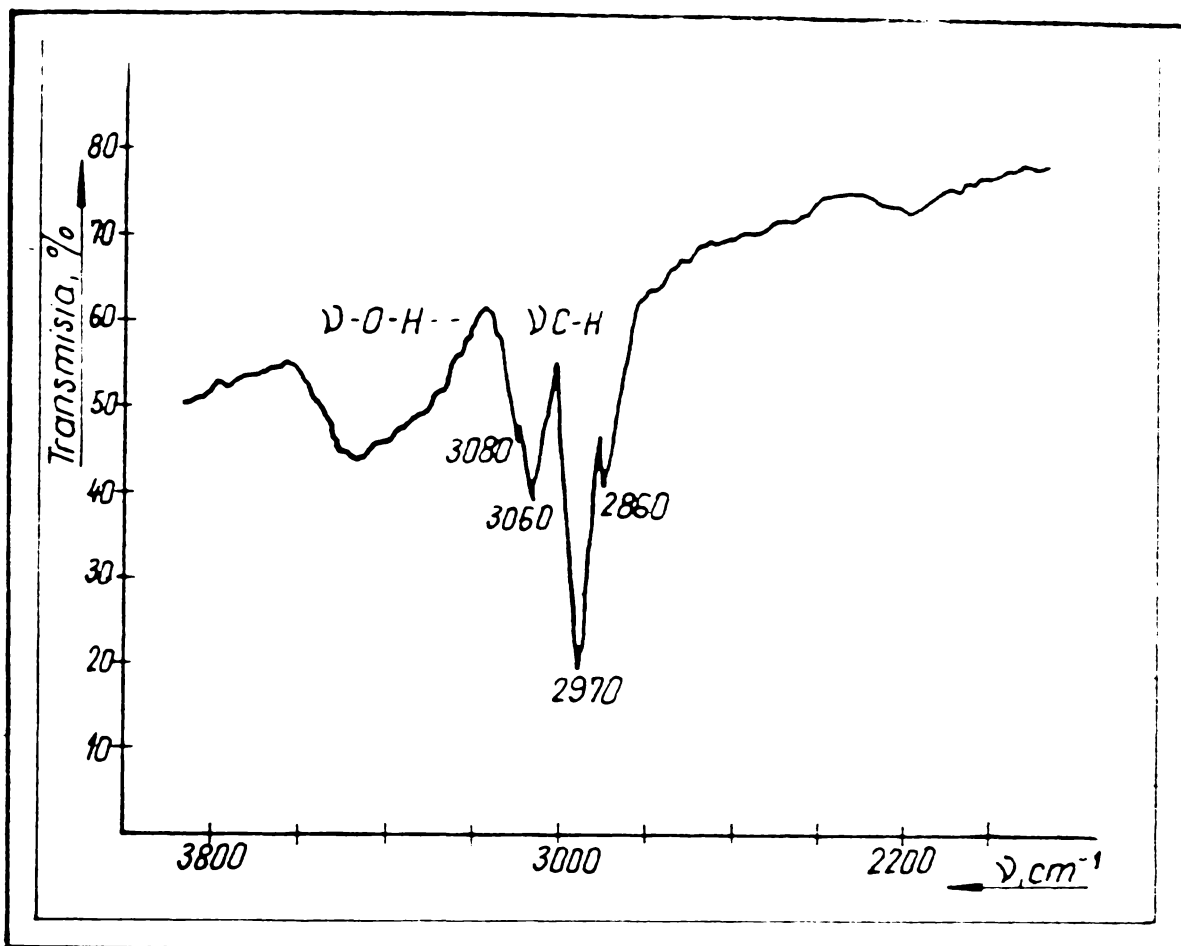


Fig.63. Spectrul de absorbție al unui copolimer stiren-BVE macroboros ($\text{C}_4\text{-7/65}$) clormetilat (21 % clor, grad de clormetilare 0,83) în domeniul $2000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

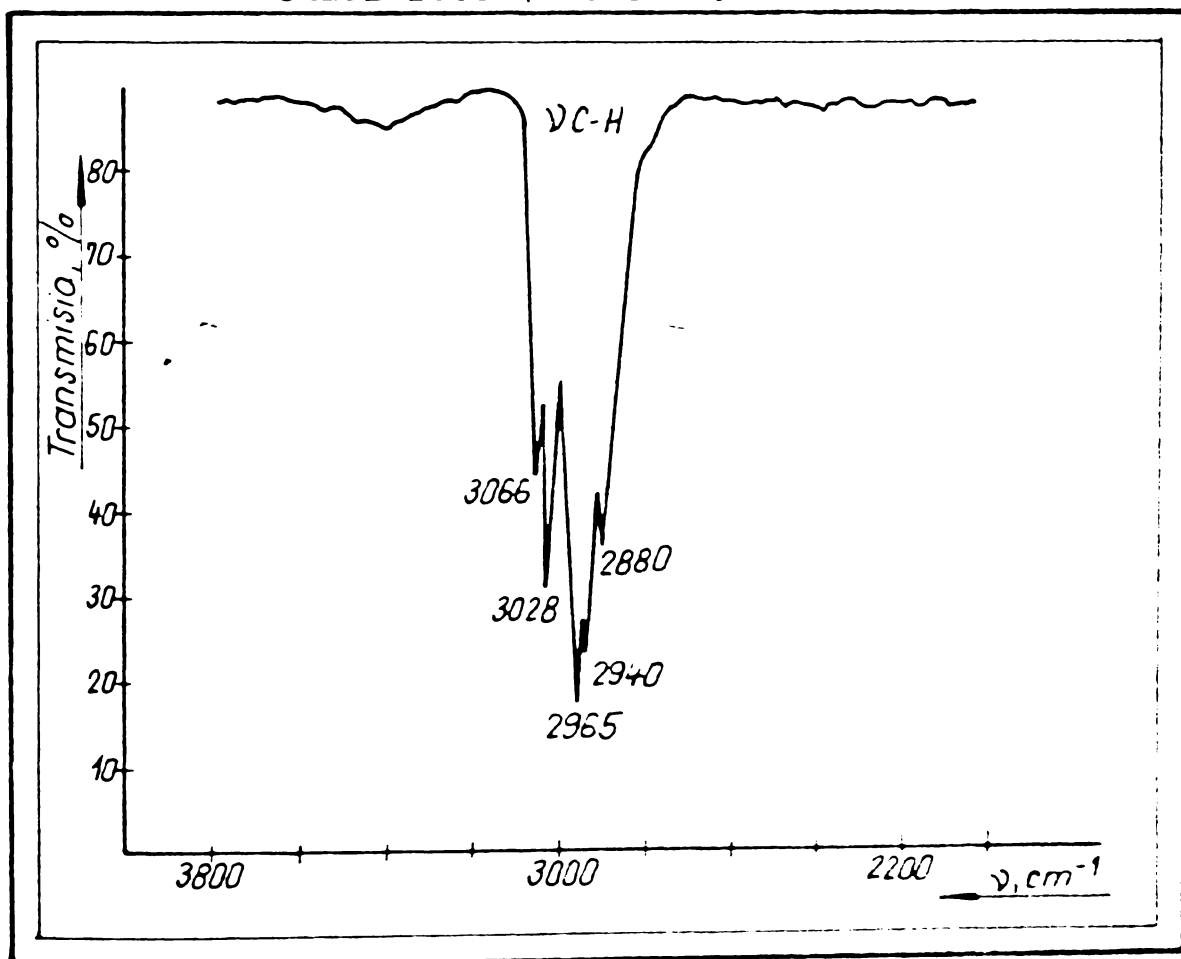


Fig.64. Spectrul de absorbție al etilbenzenului în domeniul $2000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

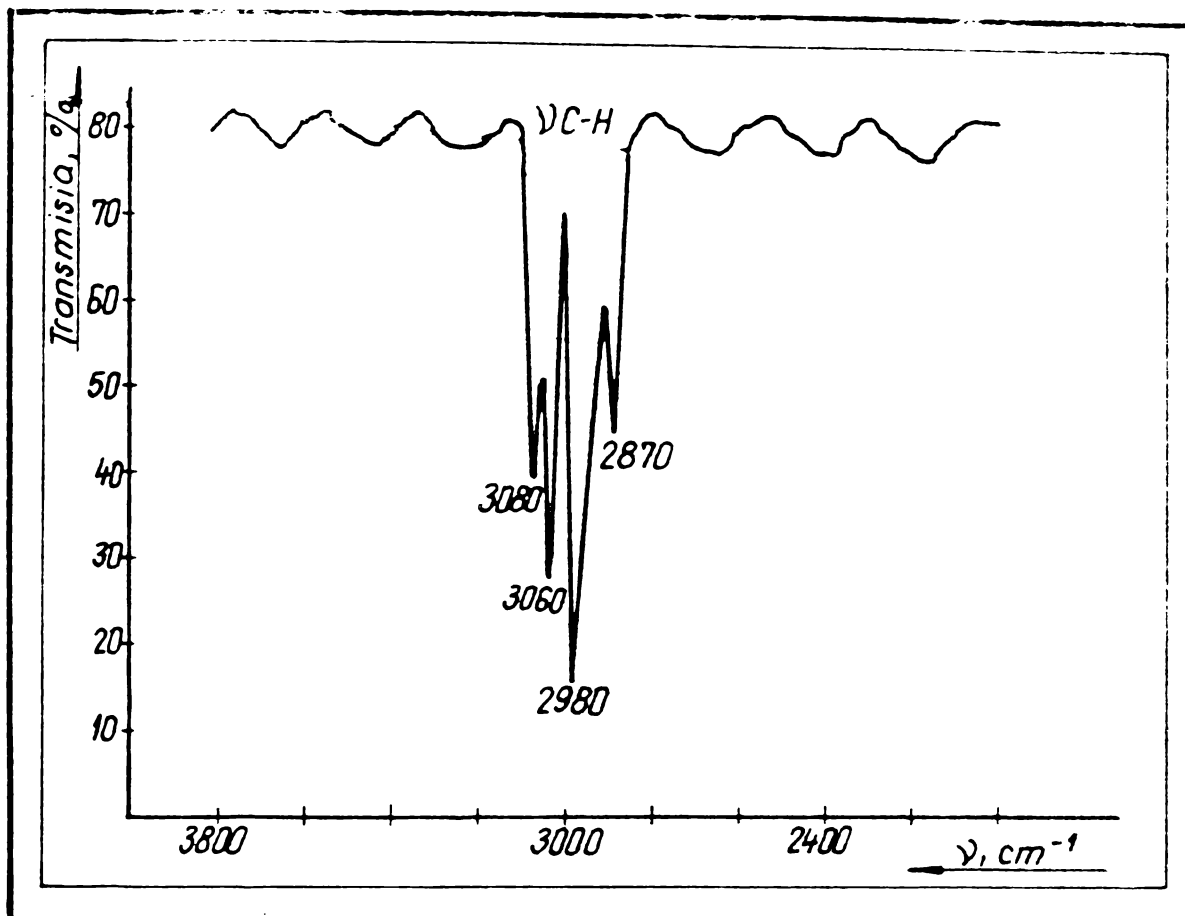


Fig.65. Spectrul de absorbție al polistirenului liniar în domeniul 2000-4000 cm^{-1} .

Un volum mai mare de informații este oferit de spectrele de absorbție ale produselor în domeniul 650-2000 cm^{-1} , interesul maxim prezentându-l domeniile mai înguste din intervalele 650-850 cm^{-1} și 1250-1600 cm^{-1} .

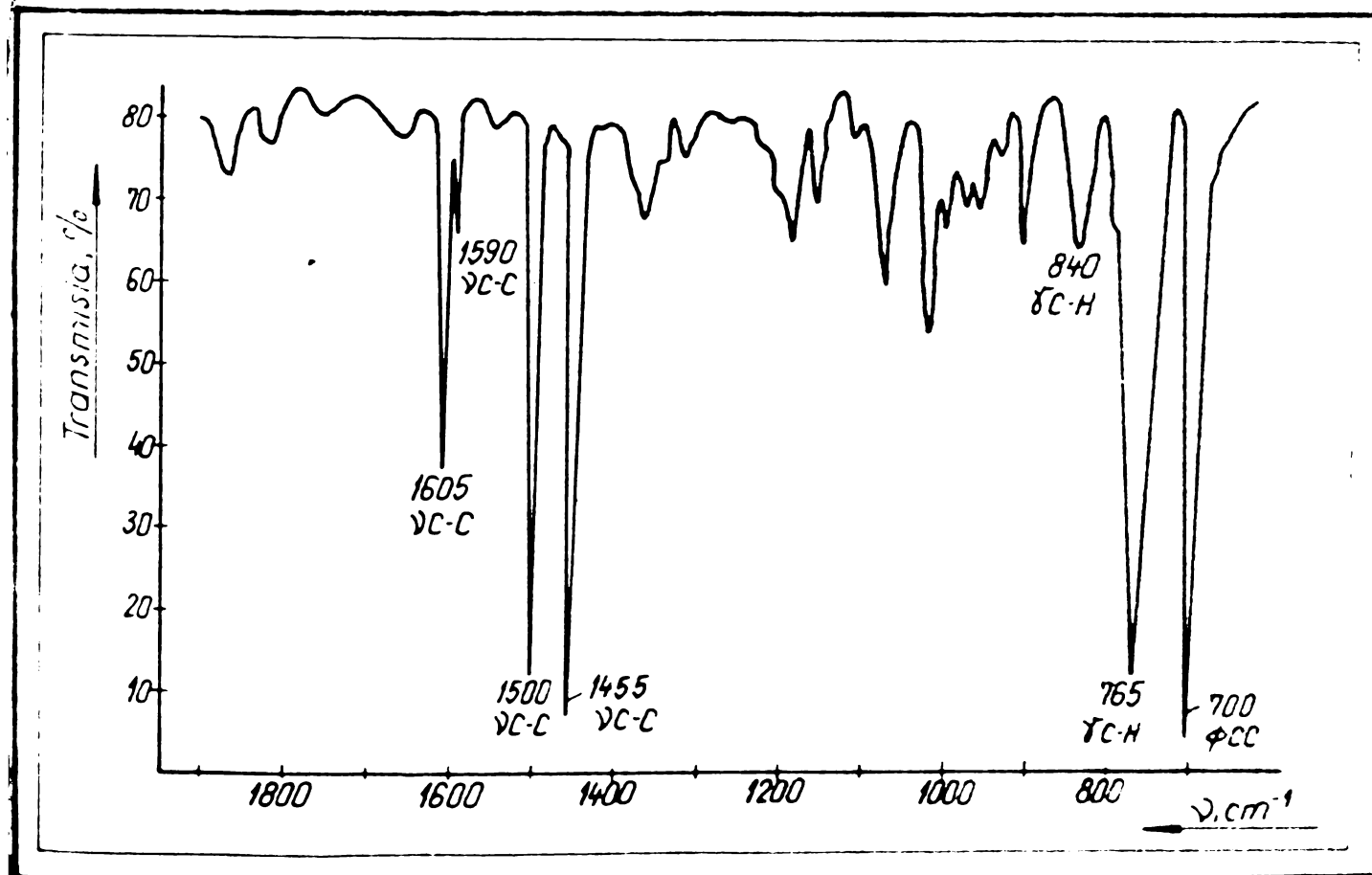


Fig.66. Spectrul de absorbție al copolimerului macroporos C₄-7/65 nechlorometilat în domeniul 650-2000 cm^{-1} .

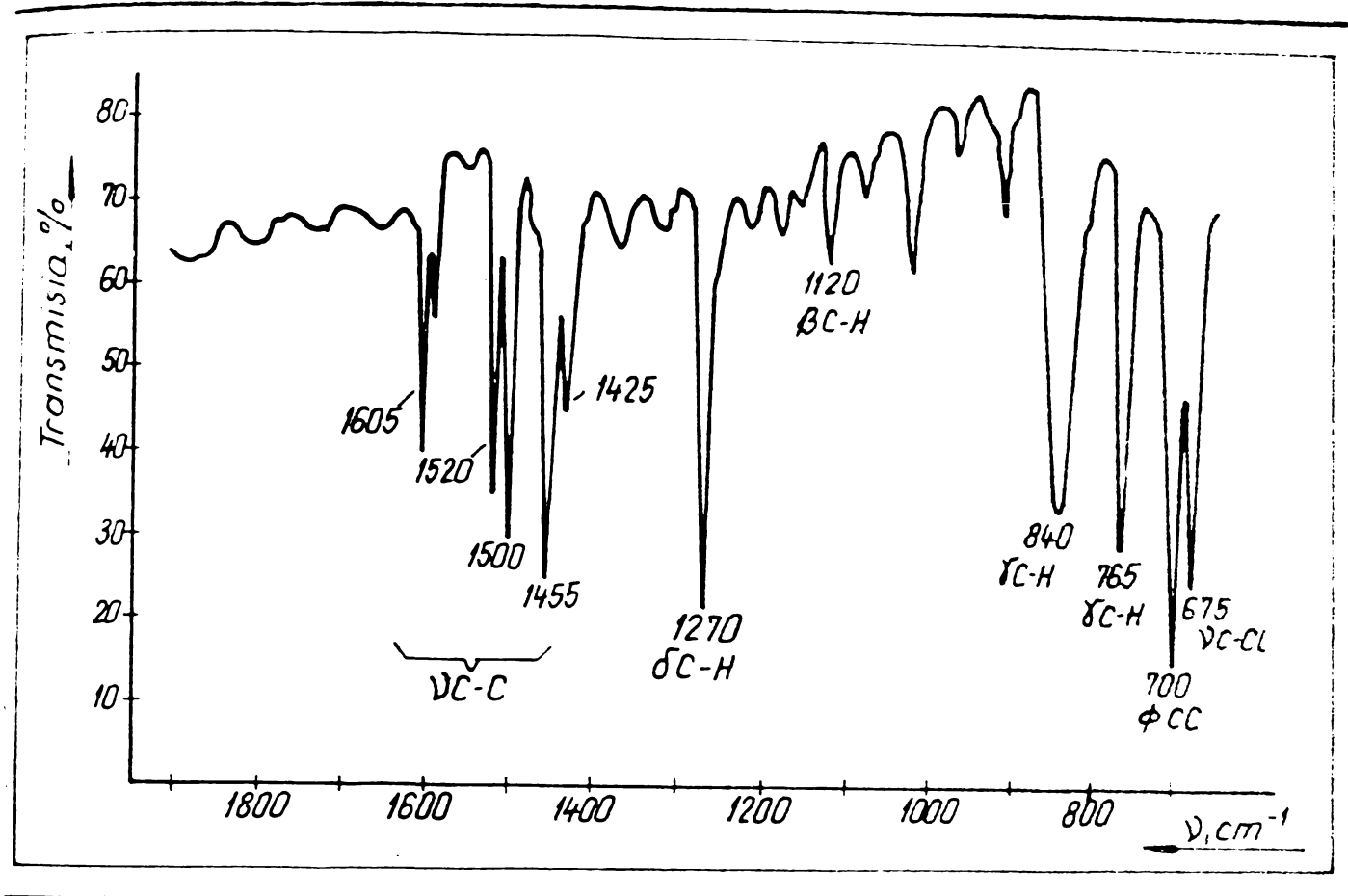


Fig.67. Spectrul de absorbție al copolimerului macroporos 4-7/65 cu un grad de clormetilare mediu în domeniul 650-2000 cm^{-1} . condiții de clormetilare: raport molar cop./CME/ ZnCl_2 = 1/7/0,10; timp de reacție 5 ore, temperatură 55°C; 13,0 % clor, grad de clormetilare 0,47).

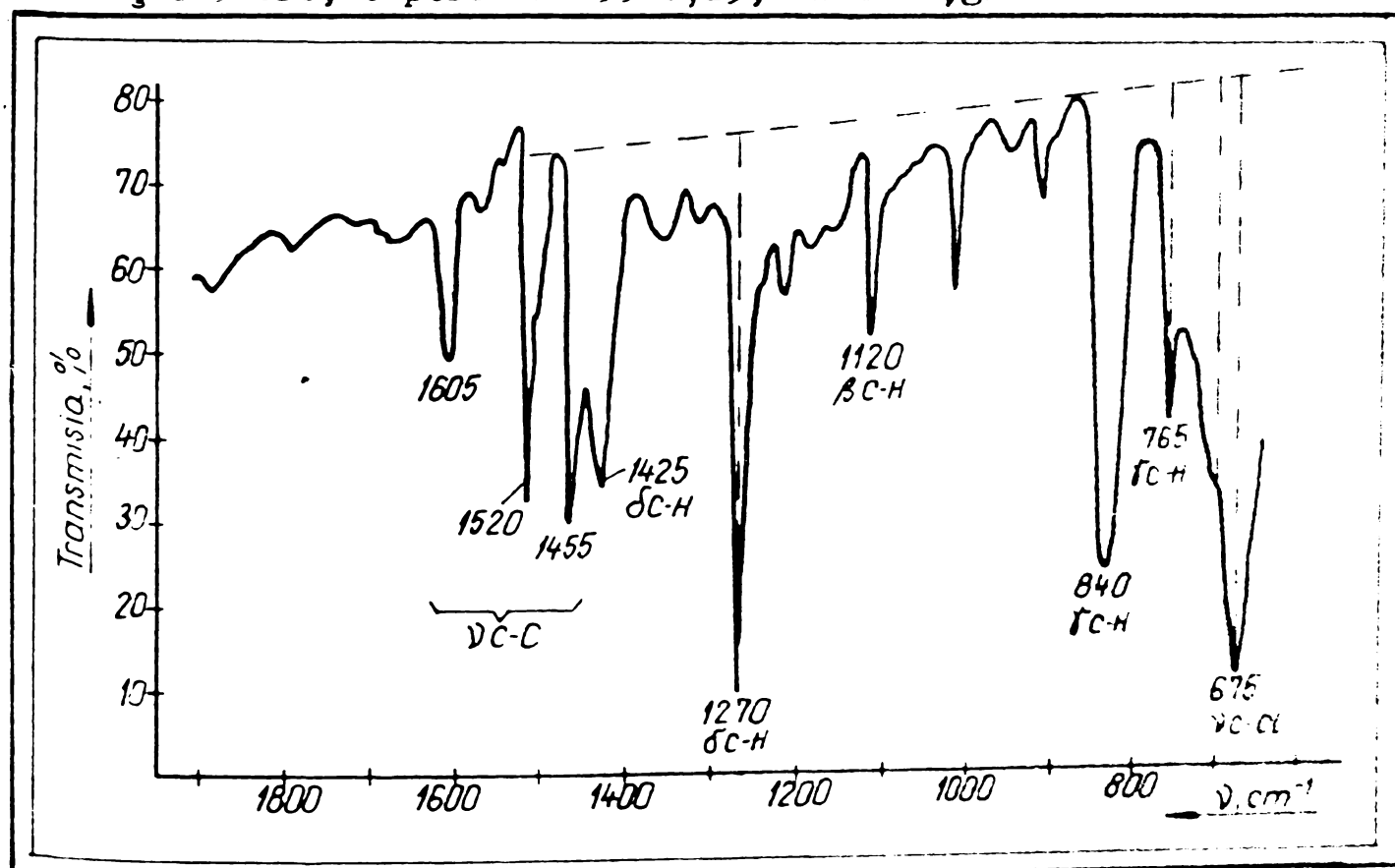


Fig.68. Spectrul de absorbție al copolimerului macroporos 4-7/65 cu un grad de clormetilare avansat în domeniul 650-2000 cm^{-1} . condiții de clormetilare: raport molar cop./CME/ SnCl_4 = 1/7/0,55; timp de reacție 5,5 ore, temperatură 55°C; 23,35 % clor, grad de clormetilare 1,00).

Pentru exemplificare în fig.66-68 s-a reprezentat spectrul de absorbție în acest domeniu pentru cazul unui copolimer stiren-DVB neclorometilat, al unui copolimer stiren-DVB cu un grad de clorometilare mediu (5,0 % clor, grad de clorometilare 0,476) și respectiv al unui copolimer stiren-DVB cu un grad de clorometilare avansat (25,35 % clor, grad de clorometilare 1,00).

Principalele benzi de absorbție din acest domeniu, precum și vibrațiile cărora le sînt atribuite în concordanță cu literatura^{319, 416-440} sînt indicate în tabela 48.

Tabela 48. Principalele benzi de absorbție în domeniul $650-2000\text{cm}^{-1}$ vibrațiile cărora le sînt atribuite, în cazul copolimerilor stiren-DVB înainte și după clorometilare.

Maximul benzii de absorbție, cm^{-1}		Atribuirea
Copolimer neclorometilat	Copolimer clorometilat	
	675	vibrație de valență ν C-Cl
700	700	deformație de inel, ϕ CC (nuclee monosubstituite)
765	765	deformație în fază a 5 atomi H adiacenți, γ C-H (nuclee monosubstituite)
840	840	deformație în afara planului a legăturii C-H (nuclee 1,4-disubstituite)
	1120	deformație în plan a legăturii C-H, β C-H (nuclee 1,2-disubstituite)
	1270	deformație a legăturii C-H, δ C-H din gruparea $-\text{CH}_2\text{Cl}$
	1425	
1455	1455	vibrații de valență C-C (ν C-C în nuclee aromatice)
1500	1500	
	1520	
1590	1605	
1605	1605	

În spectrul copolimerului stiren-DVB neclorometilat (fig.66) se remarcă prezența benzilor intense la 700cm^{-1} (deformație de inel în cazul nucleelor monosubstituite, ϕ CC) și la 765cm^{-1} (deformație în fază în afara planului a 5 atomi de hidrogen adiacenți, γ C-H). Banda de intensitate redusă de la 840cm^{-1} (deformație în afara planului, γ C-H, în cazul nucleelor aromatice 1,4-disubstituite) se datorește prezenței reticulantului

DVB), banda datorată izomerului meta al acestuia (790 cm^{-1}) fiind mascată de banda intensă de la 765 cm^{-1} . În domeniul $900-1200\text{ cm}^{-1}$ apar o serie de benzi de intensitate redusă și formă ascuțită, corespunzând vibrațiilor de deformare în plan ale legăturilor C-H de la nucleu (β C-H), care în cazul de față nu prezintă valoare analitică. În domeniul $1450-1610\text{ cm}^{-1}$ apar 4 benzi datorate vibrațiilor de valență ν C-C aromatic, poziția lor variind în general mai puțin decât intensitatea în funcție de substituenții existenți la nucleu. Benzile de combinare prin însumare și armonicele vibrațiilor de deformare γ C-H din regiunea $680-1000\text{ cm}^{-1}$ apar cu intensitate redusă între 1660 și 2000 cm^{-1} . Deși deseori aceste benzi pot fi utile pentru stabilirea pozițiilor de substituție a nucleelor aromatice, ele nefiind influențate de natura substituenților⁵⁵⁹, intensitatea lor redusă, cât și existența în copolimeri a nucleelor mono-, 1,3- și 1,4-substituite (ultimele două datorate prezenței reticulantului) face ca valoarea lor analitică în cazul de față să fie neglijabilă.

După introducerea grupărilor $-\text{CH}_2\text{Cl}$, în spectrul IR al produselor clormetilate apar o serie de benzi noi, care lipsesc din spectrul copolimerului inițial supus reacției, intensitatea lor variind în funcție de gradul de substituție realizat (fig. 67 și 68). Banda de la 675 cm^{-1} este atribuită vibrației de valență ν C-Cl, iar cea de la 840 cm^{-1} (care apare cu intensitate redusă și în cazul copolimerului neclormetilat) se datorește vibrațiilor de deformare γ C-H în cazul nucleelor 1,4-disubstituite. Banda de la 120 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de deformare δ C-H în cazul nucleelor aromatice 1,2-disubstituite³¹⁹. Intensitatea ei redusă, concomitent cu intensitatea pronunțată a benzii de la 840 cm^{-1} , indică faptul că substituția are loc preponderent în poziția 4 a nucleelor aromatice din copolimer.

În domeniul vibrațiilor de deformare $-\text{CH}_2-$ apar două benzi noi, la 1270 și 1425 cm^{-1} , prima din ele deosebit de intensă. Întrucât ele lipsesc complet din spectrul produsului neclormetilat și intensitatea lor crește o dată cu creșterea gradului de clormetilare, ele sînt atribuite vibrațiilor de deformare a legăturii C-H din gruparea $-\text{CH}_2\text{Cl}$.

Concomitent cu creșterea gradului de substituție scade intensitatea benzilor caracteristice nucleelor aromatice monosubstituite ($700, 765, 1500$ și 1605 cm^{-1}).

Spectrele produselor clormetilate în diferite condiții (cu CME și diverși catalizatori, respectiv cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic) sînt identice, exceptînd diferențele datorate unor grade variabile de substituție. Deși în literatură se menționează posibilitatea determinării cantitative a reticulărilor suplimentare (punți $-\text{CH}_2-$) produse în timpul clormetilării pe baza spectrelor IR^{292, 560}, încercările proprii în acest sens au dat rezultate negative, în concordanță cu comunicarea lui Hoffmann și Hauptmann³¹⁹.

În cazul copolimerilor clormetilați în condiții care favorizează reticularea suplimentară (ex. cu CME și catalizator H_2SO_4 sau $FeCl_3$, reticularea suplimentară fiind dovedită pe căi indirecte, cum ar fi coeficientul de umflare în toluen sau capacitatea anioniților puternic bazici bînuți prin aminare cu trimetilamină) s-a constatat o puternică deplasare a întregului spectru spre regiunea inferioară a ordonatei, concomitent cu aplatizarea benzilor și estomparea celor de intensitate mai redusă.

Acest fenomen, constatat și de Dima și colab.³⁵⁵, are drept cauză reducerea prin dispersare a energiei radiației ce străbate proba, provocată la rîndul ei de măcinarea insuficientă a mostrei înainte de pastilare și poate fi înlăturat prin prelungirea timpului de măcinare (pînă cînd dimensiunile particulelor sînt mai mici decît lungimea de undă a radiațiilor incidente) sau prin atenuarea corespunzătoare a fascicolului de referință. Dacă să avea o valoare cantitativă exactă, acest efect poate fi utilizat pentru aprecierea relativă a reticulărilor suplimentare produse în cursul clormetilării aceluiași tip de copolimer, în condiții diferite de reacție, dacă spectrele se obțin pe cantități riguros egale de probă și în condiții identice de pregătire a pastilelor.

Spectrele de absorbție IR al probelor de copolimer clormetilate cu CME și catalizator $FeCl_3$ care au un grad de substituție supraunitar (fig. 9) prezintă un aspect întrucîtva diferit.

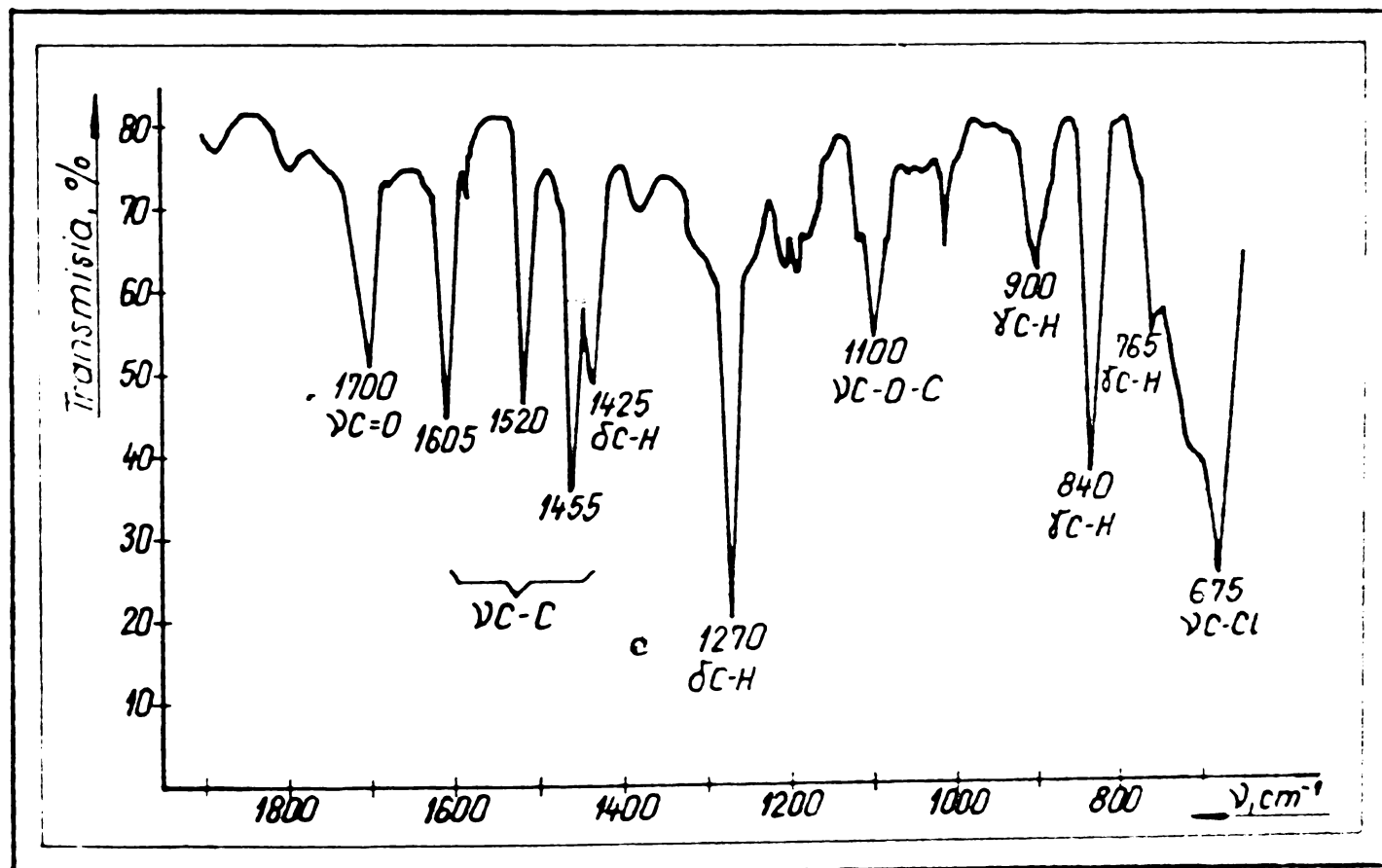
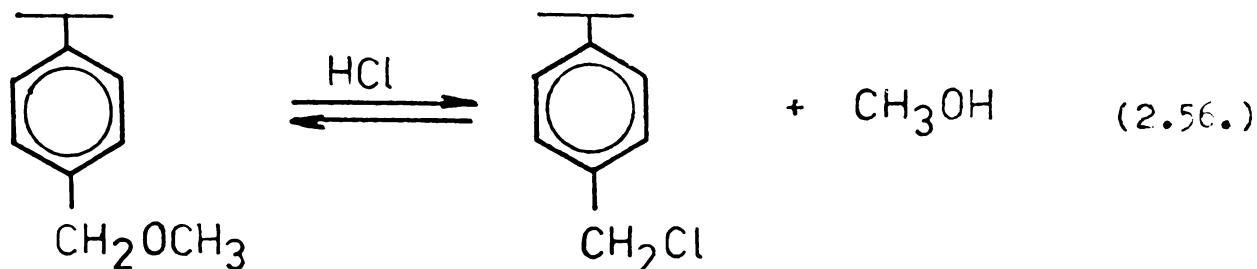


Fig.69. Spectrul de absorbție al unui copolimer clormetilat cu CME și catalizator $FeCl_3$ și avînd un grad de clormetilare supraunitar, în domeniul $650-2000\text{ cm}^{-1}$ (condiții de reacție: raport molar cop./CME/ $FeCl_3=1/7/0,35$, temperatură $55^\circ C$, durată 6 ore; grad de clormetilare 1,05 24,35 % clor).

Astfel la 900 cm^{-1} apare o bandă nouă, de intensitate nu prea mare, atestând prezența unei mici proporții de nuclee aromatice 1,2,4-trisubstituite (2 grupări $-\text{CH}_2\text{Cl}$ /nucleu). Banda nouă de la 1100 cm^{-1} indică prezența unor grupări eterice (vibrație de valență $\nu\text{ C-O-C}$), iar cea de la 1700 cm^{-1} nu poate fi atribuită decât vibrației de valență $\nu\text{ C=O}$ din compușii carbonilici, apăruti în urma unei reacții de oxidare.

Aceste observații concordă cu datele comunicate de Hoffmann și Hauptmann³¹⁹, care explică prezența benzii de la 1100 cm^{-1} prin apariția grupărilor eterice ca urmare a reacției grupărilor $-\text{CH}_2\text{Cl}$ cu moleculele de metanol eliberate în cursul clormetilării. Intrucât însă stabilitatea redusă a eterului benzil-metilic în condițiile reacției de clormetilare (catalizator Friedel-Crafts, concentrație mare de HCl) a fost dovedită clar, acesta fiind identificat și ca produs intermediar (instabil în condițiile de reacție) la clormetilarea compușilor aromatici^{425,426}, considerăm mai apropiată de adevăr presupunerea că banda de la 1100 cm^{-1} se datorește prezenței unor grupări eterice care nu au fost transformate încă în grupări $-\text{CH}_2\text{Cl}$. În orice caz este clar că existența concomitentă în condițiile de reacție a grupărilor eterice și clormetilice nu se poate datora decât reacției de echilibru:



În continuare s-a încercat determinarea cantitativă a gradului de substituție (mai exact a conținutului procentual de clor) al copolimerilor stiren-DVB clormetilați, utilizând în acest scop raportul dintre extincțiile benzilor de absorbție datorate grupării $-\text{CH}_2\text{Cl}$ (675 cm^{-1} și 1270 cm^{-1}) și cele ale benzilor datorate nucleelor aromatice neclormetilate (700 cm^{-1} și 765 cm^{-1}). Pentru măsurarea extincțiilor s-a luat în considerare ca linie de bază dreapta care unește minimele de absorbție de la 1475 cm^{-1} și 875 cm^{-1} (v. și fig. 68).

În scopul etalonării s-au reprezentat grafic rapoartele extincțiilor menționate, în funcție de conținutul procentual de clor (cunoscut din analiza elementară) al unui mare număr de probe clormetilate având grade de substituție variabile (fig. 70 și 71).

După cum se poate observa din fig. 70 și 71, punctele sînt dispersate de o parte și de alta a unei drepte, ceea ce face ca eroarea relativă de determinare a conținutului procentual de clor din copolimerii clormetilați pe această cale, să fie mult mai mare decât cea a analizei chimice.

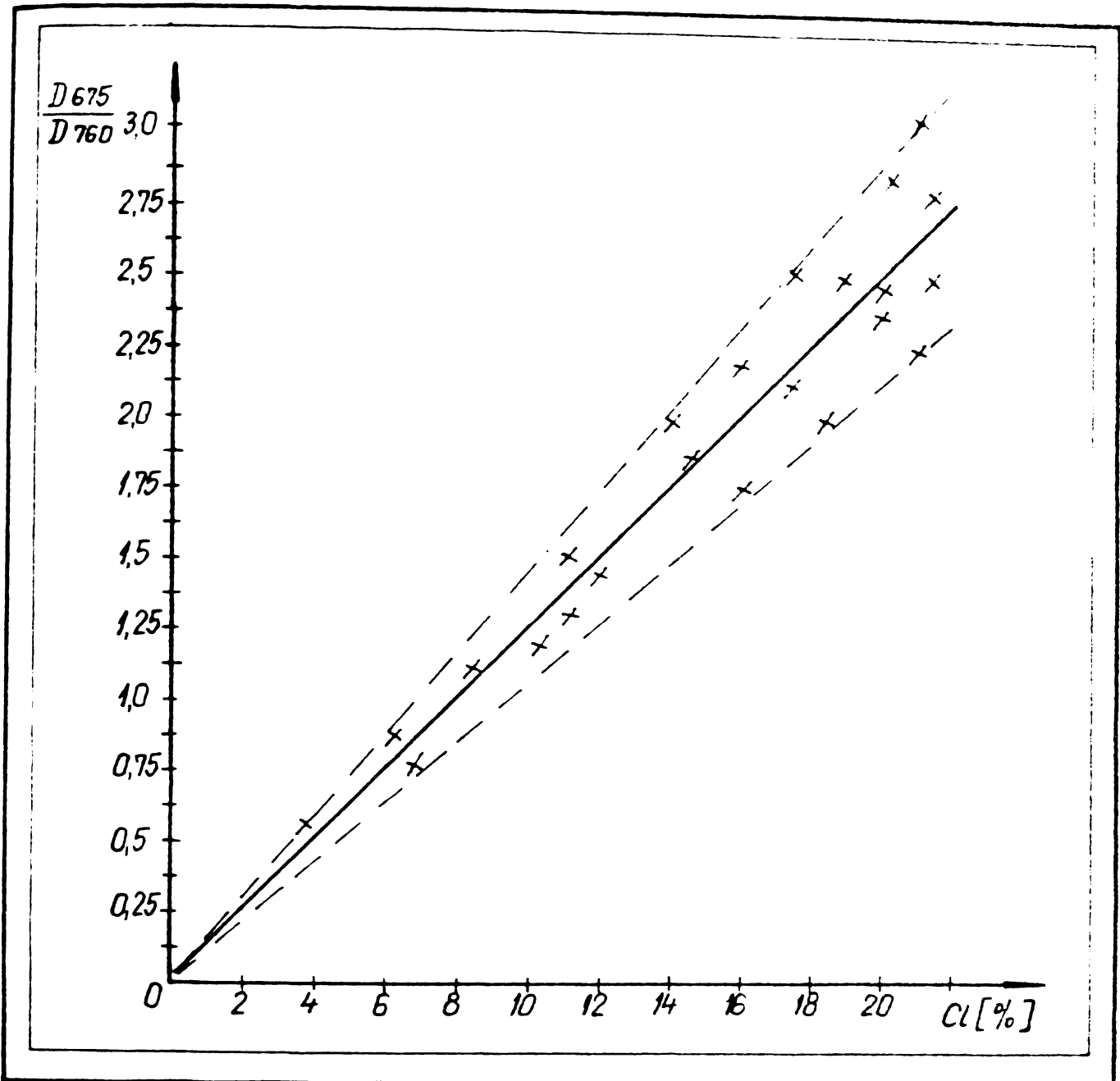


Fig.70.Reprezentarea grafică a raportului dintre extincția la 75 cm^{-1} (D_{675}) și cea la 760 cm^{-1} (D_{760}) în funcție de conținutul procentual de clor din copolimerii stiren-DVB clormetilați.

În cazul reprezentării grafice a extincției la 1270 cm^{-1} , raportată la cea de la 760 cm^{-1} , respectiv la cea de la 700 cm^{-1} , în funcție de conținutul procentual de clor din copolimerii clormetilați, punctele sînt dispersate și mai mult decît cele din fig.70 și 71, făcînd ca aceste rapoarte să fie și mai puțin indicate pentru determinarea cantitativă a gradului de substituție al copolimerilor.

Deși în literatură se menționează posibilitatea determinării cantitative a compușilor monoclormetilați, simpli (fotometrați în soluție), pe baza spectrelor de vibrație-rotăție, cu o eroare relativă de cca. 2,5%, în cazul compușilor clormetilați insolubili eroarea acestei determinări este mult mai mare. Diferența nu se poate datora decît erorilor suplimentare introduse de tehnica de pastilare cu KBr, motiv din care aceasta în general nu se recomandă pentru determinări cantitative exacte⁵⁶².

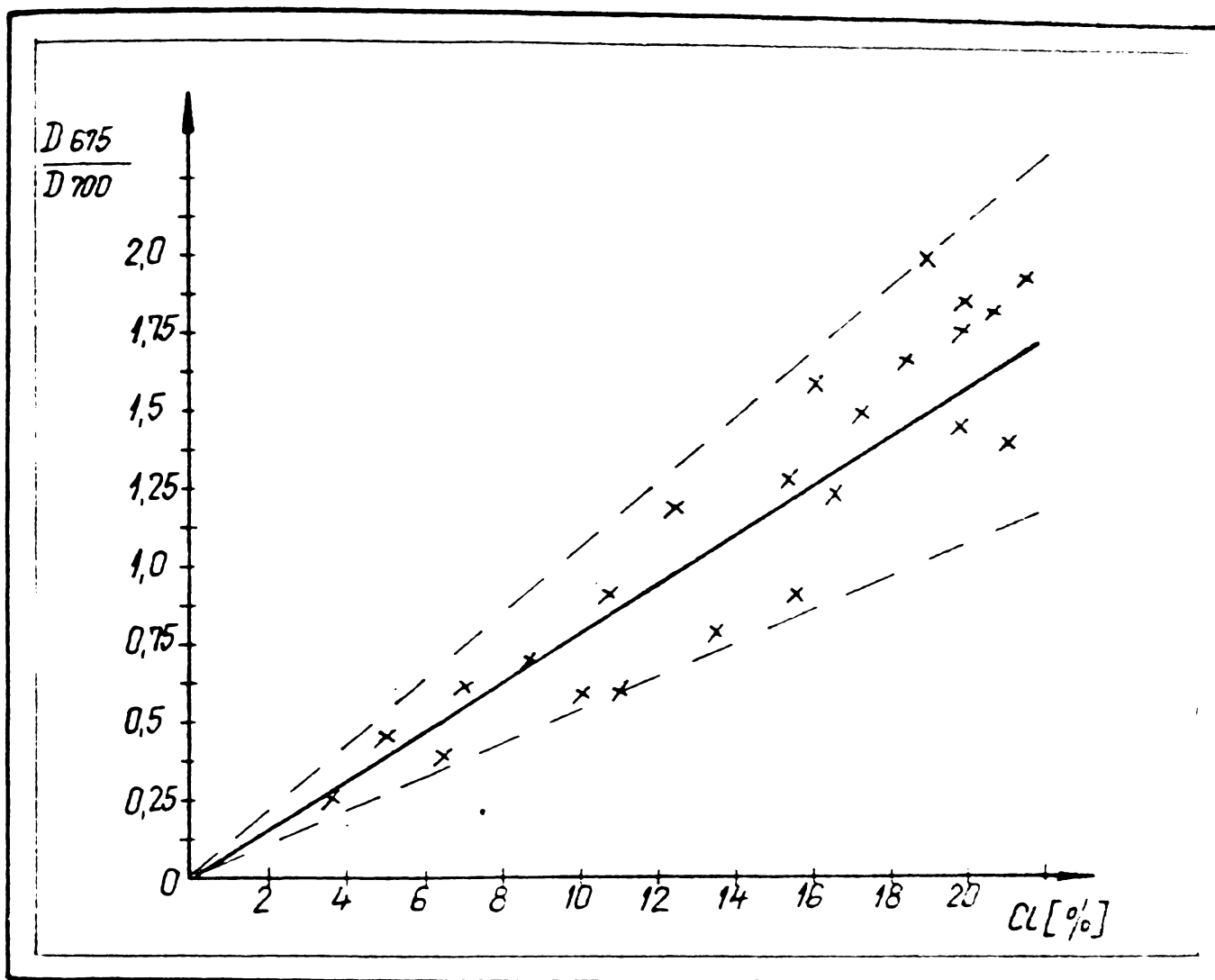


Fig. 71. Reprezentarea grafică a raportului dintre extincția la 675 cm^{-1} (D_{675}) și cea la 700 cm^{-1} (D_{700}) în funcție de conținutul procentual de clor din copolimerii stiren-DVB clormetilați.

2.2.7. Studiul copolimerilor stiren-DVB clormetilați prin analiză termogravimetrică și analiză termică diferențială.

Analiza termogravimetrică (ATG) și analiza termică diferențială (ATD) au fost utilizate în studiul polimerilor în general³⁴⁷, precum și în cel al copolimerilor stiren-DVB^{352,354} și stiren- α -metilstiren-DVB^{313,353}, al unor cationiți sulfonici^{313,352,353,356-358} și carboxilici³⁵⁷ și al unor anioniți polistirenici³⁵⁶. În mod surprinzător, pînă în prezent s-a publicat o singură lucrare, și aceasta sumară, în care aceste metode termice de analiză sînt aplicate la studiul copolimerilor stiren-DVB clormetilați³⁵⁵.

În cadrul prezentei lucrări aceste metode au fost utilizate în scopul punerii în evidență a diferențelor de comportare la încălzire existente între copolimerii stiren-DVB și derivații lor clormetilați, precum și a eventualelor diferențe existente între copolimerii stiren-DVB clormetilați în diferite condiții de reacție.

Pentru aceste investigații s-a folosit o termobalanță MOM (Budapesta) de tip Paulik-Paulik-Erdéy. Descompunerea probelor (150 mg) s-a efectuat în atmosferă inertă (azot), în domeniul de temperatură 20-1000°C, la o viteză de încălzire constantă de 10°C/minut, utilizând ca material de referință termic inert oxidul de aluminiu. Condiția atmosferei inerte nu s-a putut asigura însă cu rigurozitate în permanență datorită neetangeității vasului probei și a dificultății de egalare a debitului de azot cu cel de evacuare a gazelor produse în urma descompunerii⁵⁶³. Din acest motiv procesul de descompunere a probelor nu a constat într-o piroliză pură pe întreaga durată a sa, apărând și fenomene de oxidare (și chiar ardere la temperaturi mari) datorită prezenței ocazionale a oxigenului atmosferic. Acest fapt a redus întrucâtva valoarea determinărilor, în special pe cea a analizei termice diferențiale, motiv din care curbele ATD înregistrate nu au putut fi valorificate.

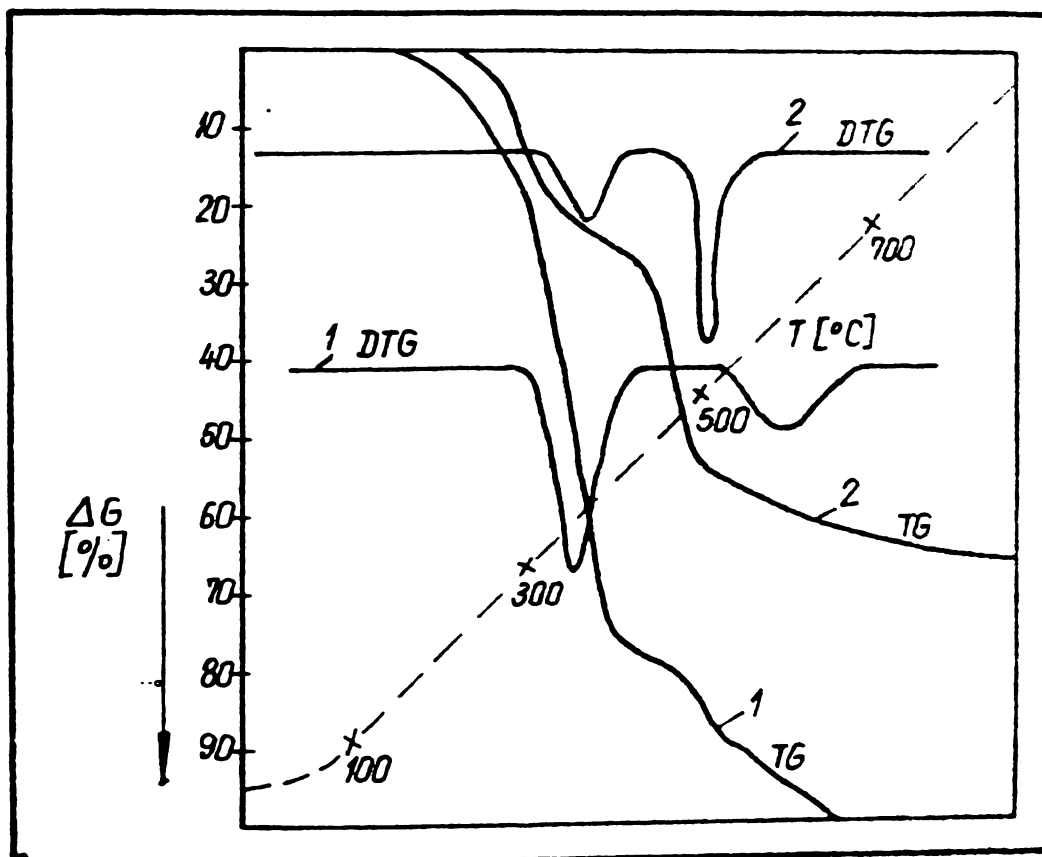


Fig.72. Curbele TG și DTG pentru copolimerul stiren-DVB macro-poros C₄-7/65 (1) și derivatul său clormetilat (2; grad de clormetilare 0,91; 22,0 % clor).

Termogramele înregistrate indică o stabilitate termică mult diferită a copolimerului inițial (fig.72, curba 1) și a derivatului său clormetilat (fig.72, curba 2). Astfel, pierderea în greutate a copolimerului începe la 140°C și are loc cu viteză mare în domeniul 300-450°C. Descompunerea are loc în proporție de 89 % până la 500°C (în concordanță cu rezultatele comunicate de Gross³¹³) și este totală la 660°C. Spre deosebire de copolimer, derivatul său clormetilat este mai stabil termic, descompunerea sa începând

la 220°C și avînd loc cu viteză mare în două domenii de temperatură: 200-300°C și 450-550°C. La 550°C pierderea în greutate atinge 55 %, iar la 1000°C rămîne un reziduu de cca. 35 %.

Pepper și colab.¹⁰⁴ au constatat că la temperaturi mai mari de 110°C copolimerii stiren-DVB clormetilați pot suferi o reticulare termică, cu eliminare de HCl, care însă nu a putut fi pusă în evidență prin analiză termogravimetrică, după cum se poate observa în fig. 72.

Între curbele TG și DTG ale unor produse clormetilate în condiții diferite de lucru există diferențe mici, ne semnificative, astfel încît sprețierea pe baza lor a reticulărilor suplimentare prin punți -CH₂-, efectuată de Dima și colab.³⁵⁵ (v. șip. 2c) pare să fie hazardată.

2.3. Obținerea anioniților polistirenici slab bazici prin modificarea chimică a copolimerilor stiren-DVB clormetilați.

2.3.1. Aminarea copolimerilor stiren-DVB clormetilați.

Ca și alte reacții chimice pe polimeri, aminarea (co)polimerilor clormetilați și stirenului poate prezenta deviații de la cinetica normală constatată în cazul compușilor analogi cu moleculă mică (ex. clorura de benzil, 1,4-clormetil-toluenul, 4-clormetil-etilbenzenul). Aceste deviații se datorează naturii polimere a reactantului principal^{381, 386}, putînd fi generate de interacțiuni electrostatice între grupări funcționale vecine sau de fenomene de împiedecare sterică⁵⁶⁵.

Reacția de cuaternizare a clorurii de benzil cu amine alifatiche terțiare decurge după un mecanism SN₂, corespunzînd unei cinetici de reacție de ordinul II⁵⁶⁵.

Studiînd cuaternizarea polistirenului clormetilat cu trietilamină și dimetilformamidă, Noda și Kagawa⁵⁶⁶ nu au observat abateri de la cinetica "normală", viteza de reacție respectînd ecuația simplă de ordinul II.

Fuoss și colab.⁵⁶⁴ au constatat un puternic efect negativ al grupelor terțiare asupra cuaternizării grupărilor vecine în cazul reacției poli-4-vinilpiridinei cu bromură de n-butil, viteza de reacție finală reprezentînd doar 10 % din valoarea ei inițială. Scăderea vitezei de reacție devine marcantă imediat după atingerea unui grad de cuaternizare de 50 %, fiind atribuită sarcinii electrostatice formate pe polimer.

În cazul aminării polistirenului clormetilat cu amine primare și secundare conținînd radicali alchil voluminoși (n-butilamină, di-n-butilamină), Kawabe și Yanagita⁵⁴⁹ au constatat că reacția decurge în două etape cu viteze diferite, viteza finală fiind mai redusă decît cea inițială. Fenomenul a fost atribuit împiedecării sterice, grupările clormetilice ale lan-

ului polimer fiind împărțite în grupări izolate (cu reactivitate normală) și grupări vecine cu două grupări deja aminate (cu reactivitate redusă).

În cazul aminării polistirenului clormetilat cu hidroxi-alkil-amine terțiare (1-dimetilamino-3-propanol și 1-dimetilamino-2-propanol)⁵⁶⁵ reacția decurge tot în două etape, constatându-se un efect de autoaccelerare după ce conversia atinge cca. 33 %, deci când o grupare $-CH_2Cl$ are cel puțin o grupare vecină deja cuaternizată. Acest efect de accelerare a fost explicat prin prezența grupării hidroxil din gruparea cuaternară, care favorizează apropierea moleculelor de amină de gruparea clormetilică vecină (efect de vecinătate denumit în acest caz și "efect hidrofил"⁵⁶⁵).

Cercetînd aminarea copolimerilor stiren-DVB (2 %) clormetilați cu diamine terțiare alifaticе (N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexandiamină și N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamină) Regen și Lee⁵⁶⁷ au constatat că reactantul polimer are o mobilitate restrînsă, comportîndu-se chimic ca o rețea rigidă. Astfel, probabilitatea ca o moleculă a diaminei să fie cuaternizată la ambii atomi de azot scade cu reducerea gradului de clormetilare și a lungimii moleculei ei, deși grupările aminice terțiare libere și eventualele grupări $-CH_2Cl$ nereacționate nu pierd din reactivitate în urma cuaternizării unui atom de azot (ele reacționînd în continuare cu randament de 100% cu clorura de benzil, respectiv cu N,N-dimetil-n-butilamina).

Din cele de mai sus rezultă că deseori aminarea polistirenului clormetilat decurge diferit de cea a substanțelor model cu moleculă mică (ex. clorura de benzil), fenomenul fiind complicat și mai mult în cazul copolimerilor reticulați (insolubili) datorită intervenției difuziunii aminei în granule de polimer, care poate determina în anumite condiții cinetica procesului global⁵¹⁵. În aceste condiții rezultatele experimentale nu mai reflectă cinetica fenomenului chimic propriu-zis, determinarea constantelor cinetice ale reacției de aminare fiind dificilă și în general posibilă doar pentru perioada inițială de reacție, situație asemănătoare cu cea discutată pe larg în cadrul cap. 2.2.3.1.3. (p. 117).

Nu se poate neglija nici faptul că în urma aminării caracterul polimerului trece de la o extremă la alta; astfel, în timp ce copolimerul clormetilat este puternic hidrofob, anionitul obținut este puternic hidrofil. Din acest motiv în cursul aminării în aceeași granulă de polimer coexistă o fază care se umflă bine în solvenți organici și una care se hidratează ușor, ceea ce poate duce la tensiuni interne deosebit de mari datorită variațiilor de volum diferite, putînd provoca chiar fisurarea perlelor. În aceste condiții alegerea unui solvent potrivit pentru agentul de aminare e deosebit de importantă, solventul ideal trebuînd să îndeplinească următoarele condiții: să dizolve bine amina, să favorizeze în general reacțiile de substituție nucleofilă la atomul de carbon saturat, să umfle bine derivatul clormetilat și să fie miscibil (cel puțin parțial) și cu apa.

2.3.1.1. Aminarea cu etilendiamină.

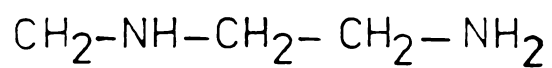
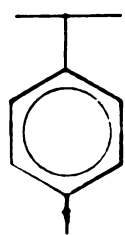
Datorită prezenței celor două grupări aminice primare în molecula etilendiaminei utilizarea acesteia pentru aminarea copolimerilor clormetilați ai stirenului ar trebui să permită obținerea unor anioniți slab bazici cu capacitate de schimb ionic deosebit de ridicată. Întrucât etilendiamina (mai departe EDA) constituie o materie primă în general ușor accesibilă și relativ ieftină, surprinde faptul că principalele firme producătoare de schimbători de ioni (cu excepția celor din URSS) nu au în producția curentă sortimente de anioniți obținute pe baza acestei amine.

Literatura de brevete nu este deosebit de bogată în această direcție. S-a recomandat utilizarea EDA pentru aminarea copolimerilor clormetilați având un grad mic de reticulare (0,1-2 % DVB), apelându-se astfel la "reticularea suplimentară" realizată prin reacția celor două grupe aminice cu câte o grupare $-CH_2Cl$ din lanțuri polimere vecine⁵⁶⁸. În vederea îmbunătățirii stabilității la oxidare a anioniților pe bază de EDA s-a recomandat transformarea grupărilor aminice primare și secundare în grupări terțiare prin alchilare cu acid formic și formaldehidă⁵⁶⁹. După informațiile pe care le deține, asemenea anioniți polistirenici nu se află însă în fabricație.

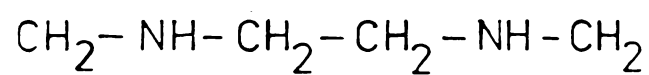
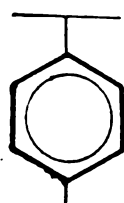
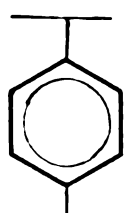
În cadrul lucrării de față s-a urmărit determinarea condițiilor optime de aminare a copolimerilor stiren-DVB clormetilați cu EDA, precum și caracterizarea completă a anioniților slab bazici obținuți în aceste condiții.

Obținerea aminelor prin alchilare directă (metoda Hoffmann) în general nu este o reacție unitară, rezultând de obicei amestecuri de amine în care predomină un produs principal⁵⁷⁰. Întrucât EDA conține doi centri reactivi identici în moleculă, prin reacția ei cu copolimerii clormetilați ai stirenului se pot forma structuri de tipul I-V (eventualele grupări cuaternare de amoniu nu au mai fost luate în considerare datorită probabilității extrem de reduse de formare a lor, având în vedere rigiditatea rețelei macromoleculare). Probabilitatea cea mai mare de formare revine structurii I, iar cea mai mică - structurii V (valorile din paranteze reprezintă capacitatea totală gravimetrică de schimb ionic calculată pentru aceste structuri, în mvali/g rășină uscată).

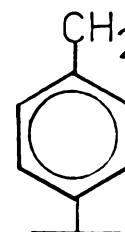
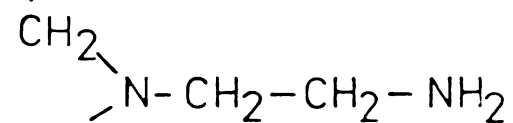
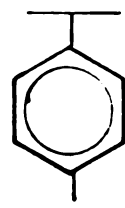
Pentru experimentări s-a utilizat în toate cazurile copolimerul macroporos C₄-7/65 având un grad de clormetilare de 0,80 (20,1 % clor). Utilizând soluții de EDA cu concentrația de 50 % în diferiți solvenți s-a urmărit influența excesului de amină asupra capacității totale de schimb a anioniților slab bazici obținuți, rezultatele fiind indicate în tabela 49 și reprezentate grafic în fig. 73.



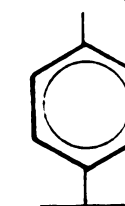
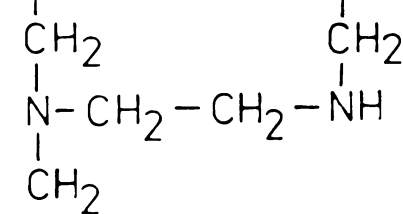
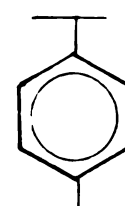
I. (13,16)



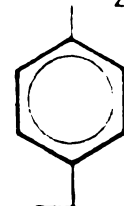
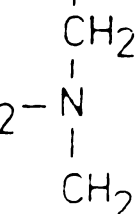
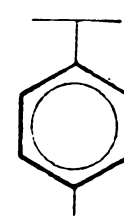
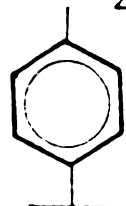
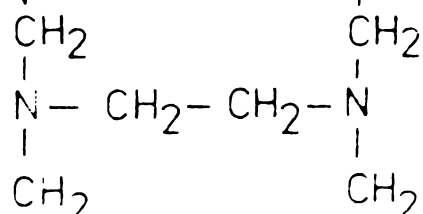
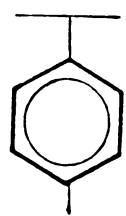
II. (7,35)



III (7,35)



IV (4,90)



V (3,81)

Tabela 49. Capacitatea totală de schimb ionic (mvali/g) a anioniților slab bazici obținuți prin aminarea cu EDA a copolimerului macroporos C₄-7/65 clormetilat (grad de clormetilare 0,80;20,1 % clor) utilizând soluții de EDA în diferiți solvenți și diverse rapoarte molare EDA/copolimer clormetilat (condiții de reacție: concentrația soluțiilor de EDA 50 %, durata de reacție 4 ore, temperatura 40°C).

Raport molar EDA/cop. clormet.	Capacitatea totală (mvali/g) obținută cu soluție EDA în			
	Apă	Metanol	Metilal	Dimetilformamidă
1	2,30	2,60	2,90	3,50
2	3,15	3,70	4,10	5,10
3	3,40	4,40	5,05	5,55
4	3,75	4,70	5,40	5,75
5	3,85	4,90	5,80	6,00
6	3,95	5,10	5,90	6,15
7	4,05	5,25	5,95	6,25
8	4,10	5,35	6,05	6,30

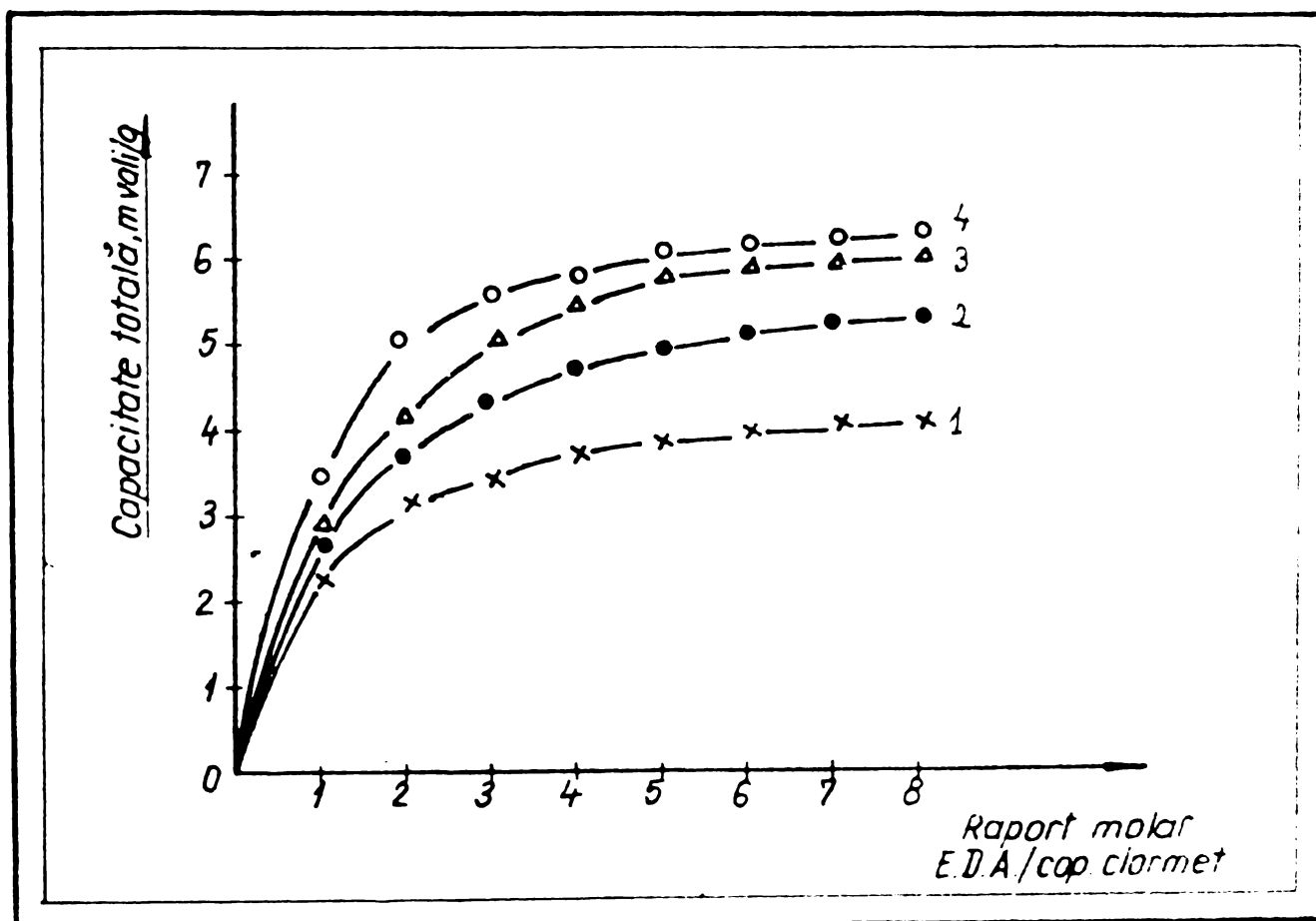


Fig.73. Efectul exeesului de amină asupra capacității totale de schimb ionic (mvali/g) a anioniților obținuți prin aminarea copolimerului macroporos C₄-7/65 clormetilat (grad de clormetilare 0,80;20,1 % clor) cu soluții de EDA în diferiți solvenți (concentrația soluțiilor 50 %, durata de reacție 4 ore, temperatura 40°C; soluții de EDA în: apă (1), metanol (2), metilal (3) și dimetilformamidă (4); v. și tabela 49./

După cum era de așteptat, rezultatele cele mai bune se obțin la utilizarea soluției de EDA în dimetilformamidă. Acțiunea favorabilă a acesteia se datorește atât calității sale de solvent aprotic dipolar (favorizând în general reacțiile de substituție nucleofilă la atomul saturat de carbon), cât și faptului că umflă bine copolimerul clormetilat, ușurând dizoluțiunea EDA în faza solidă și accesul acesteia la grupările clormetilice reactive.

Rezultatele cele mai modeste se obțin în cazul soluției apoase de EDA datorită caracterului puternic hidrofob al copolimerilor clormetilați. Pentru comparație menționăm că s-a comunicat imposibilitatea de a efectua pe copolimeri stiren-DVB reacția de sulfoalchilare utilizând agenți hidrofilii, chiar și în cazul copolimerilor macroporoși și în prezența unor catalizatori de transfer de fază, deși această reacție nu pune probleme deosebite în cazul substanțelor aromatice cu moleculă mică⁵⁷¹. Motivul îl constituie și de această dată caracterul hidrofob al polimerului.

În cazul utilizării soluțiilor de EDA în metanol și metilal rezultatele obținute sînt intermediare față de extremele prezentate anterior (ceva mai bune în cazul metilalului, în concordanță cu capacitatea sa de umflare a copolimerilor clormetilați, superioară celei a metanolului).

În ceea ce privește excesul de EDA, acesta este deosebit de important pentru atingerea unor conversii acceptabile. Raportul molar EDA/copolimer clormetilat de 5/1 poate fi considerat optim, creșterea sa în continuare avînd un efect mai redus asupra randamentului aminării (v. fig. 73).

Utilizînd la aminare soluția EDA în dimetilformamidă s-a urmărit în continuare efectul temperaturii de reacție asupra capacității de schimb a anioniților, rezultatele fiind indicate în tabela 50.

Tabela 50. Efectul temperaturii de reacție asupra capacității totale de schimb ionic a anioniților obținuți prin aminarea cu EDA a copolimerului macroporos C₄-7/65 clormetilat (grad de clormetilare 0,80; 20,1 % clor); condiții de reacție: soluție EDA 50 % în dimetilformamidă, raport molar EDA/copolimer clormetilat 5/1, durata de reacție 4 ore.

Nr. crt.	Temperatura, °C	Capacitatea totală, mvali/g
1	20	5,90
2	30	6,00
3	40	6,00
4	60	6,10
5	70	6,15

Rezultatele obținute indică o influență redusă a temperaturii asupra desfășurării reacției de aminare (în domeniul 20-70°C), ușor de explicat

pe baza reactivității deosebite a atomilor de clor din copolimerii clorometilați, avînd în vedere faptul că ei sînt legați de atomul de carbon din poziție benzilică.

În ceea ce privește cinetica aminării cu EDA a copolimerilor clorometilați (v. tabela 51 și fig.74), aceasta indică intervenția procesului de difuziune a reactantului lichid în faza solidă, viteza de reacție aparentă reducîndu-se după primele 20 minute de reacție.

Tabela 51. Influența timpului de reacție asupra aminării copolimerului macroporos C₄-7/65 clormetilat (grad de clormetilare 0,80; 20,1 % clor) cu EDA (condiții de reacție: soluție EDA 50 % în dimetilformamidă, raport molar EDA/copolimer clormetilat 5/1, durată 4 ore, temperatura 40°C).

Nr.crt.	Timp de reacție, minute	Capacitatea totală, mvali/g
1	30	4,90
2	60	5,40
3	120	5,75
4	180	6,00
5	240	6,05
6	300	6,25
7	360	6,40

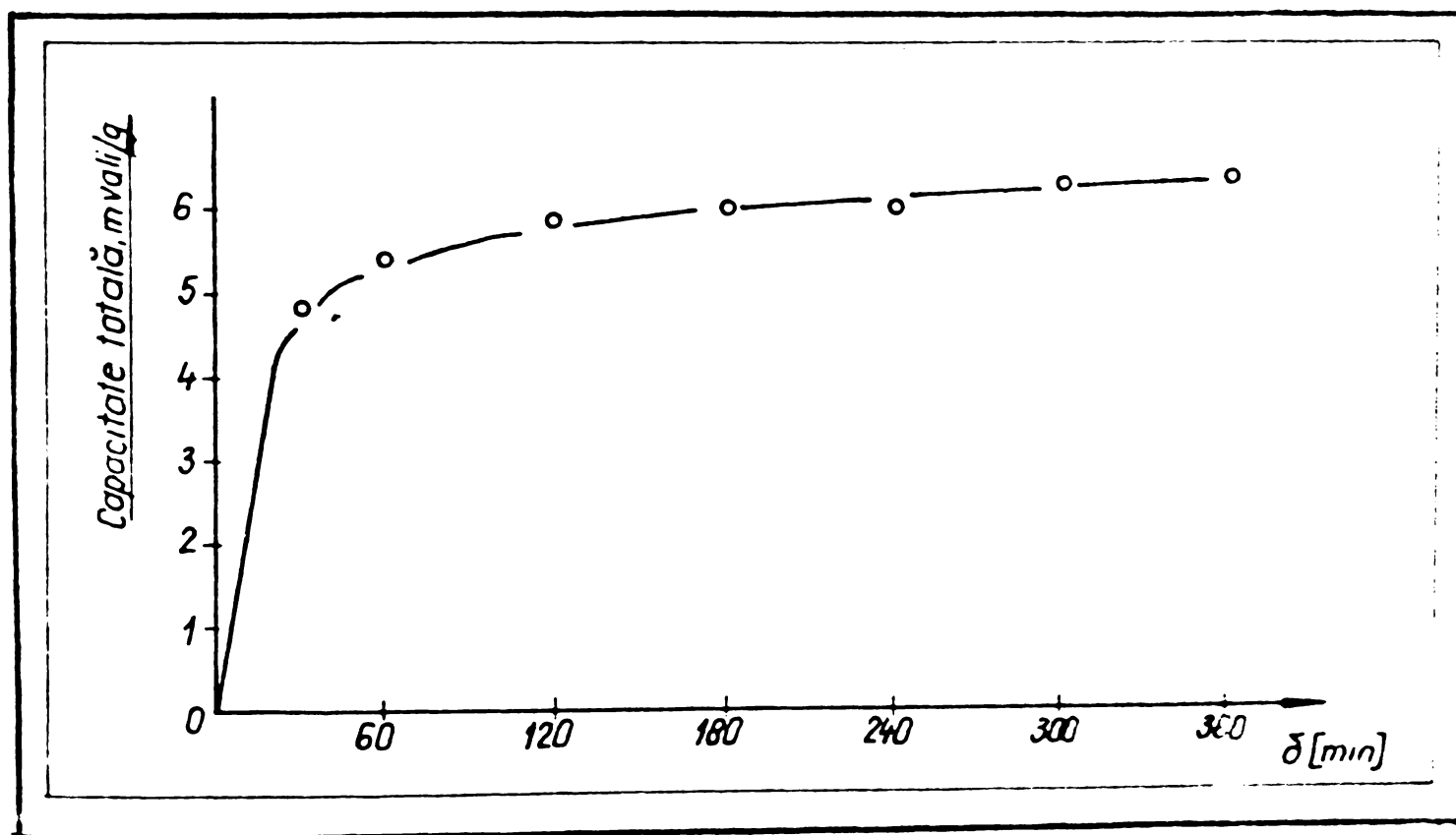


Fig.74. Cinetica aminării cu EDA a copolimerului C₄-7/65 clormetilat (grad de clormetilare 0,80; 20,1 % clor). Condiții de reacție: soluție EDA 50 % în dimetilformamidă, raport molar EDA/cop. clormet. 5/1, temperatura 40°C (v. și tab. 51).

Avându-se în vedere rezultatele prezentate mai sus, pentru aminarea copolimerilor stiren-DVE clormetilați cu EDA pot fi considerate ca optime următoarele condiții de reacție: soluție EDA în dimetilformamidă, raport molar EDA/copolimer clormetilat = 5/1, temperatură cca. 40°C, durata cca. 4 ore. Minând în aceste condiții copolimerul macroporos C₄-7/65 clormetilat (20% clor) se obține un anionit slab bazic ce nu mai conține clor în formă de bază liberă (0,1% clor, în limite erorilor de determinare), indicând substituția completă a atomilor de clor din grupările clormetilice și afind următoarele caracteristici:

- capacitate totală de schimb ionic: 6,40 mvali/g (2,32 mvali/ml)
- capacitate puternic bazică: 0,15 mvali/g (0,05 mvali/ml)
- umiditate: 4% %
- capacitate utilă (la un nivel de regenerare de 100 g NaOH/l): 2,15 mvali/ml
- consum de apă de spălare: 10 l/l
- stabilitate la șoc osmotic (150 cicluri): 58 %.

Pentru comparație s-a calculat capacitatea totală gravimetrică teoretică (corespunzătoare gradului de clormetilare de 0,80) cu ajutorul formulei:

$$C_{TG} = \frac{2 \cdot X \cdot 1000}{(1 - X) \cdot M_{cop.} + X \cdot M_A} \quad [\text{mvali/g}] \quad (2.57.),$$

unde

X = gradul de clormetilare

M_{cop.} = masa moleculară a unității structurale de copolimer

M_A = masa moleculară a unității structurale de anionit

2 = numărul de echivalenți ai grupării funcționale.

Valoarea acestei capacități totale teoretice este de 9,86 mvali/g pentru structura I, de 6,28 mvali/g pentru structurile II și III, de 4,82 mvali/g pentru structura IV și de 3,63 mvali/g pentru structura V. După cum se poate observa, capacitatea reală are o valoare intermediară, mai redusă decât cea corespunzătoare structurii I și mai ridicată decât valorile corespunzătoare celorlalte structuri posibile (v.p.160). Întrucât anionitul în forma de bază liberă nu mai conține clor, valoarea relativ redusă a capacității nu poate fi atribuită unei reacții incomplete, ceea ce indică faptul că doar o mică parte a moleculelor de EDA au reacționat la o singură grupare aminică (respectiv cu o singură grupare -CH₂Cl) pentru a forma structura de tip I, fiind preponderente structurile II și III și, într-o măsură mai mică, structurile IV și V. Acest mod de desfășurare a reacției de aminare implică o reticulare suplimentară avansată a rețelei macromoleculare, reticulare ce crează tensiuni interne mari în perlele de anionit, putând constitui o explicație a stabilității osmotice reduse a acestui sortiment.

Valoarea deosebit de redusă a capacității puternic bazice confirmă ipoteza anterioară, conform căreia probabilitatea de cuaternizare a grupărilor aminice este practic nulă.

Capacitatea utilă este ridicată, reprezentând 92 % din cea totală, cu un consum de regenerant de numai 108 % față de necesarul teoretic (exces de 8 %).

Capacitatea utilă ridicată a acestui tip de anionit, cât și consumul redus de regenerant pledează pentru utilizarea sa în operații de dezmineralizare a apei, anticipându-se o exploatare deosebit de economică. Cu toate acestea, probabil datorită stabilității osmotice reduse și a scăderii sensibile a capacității utile după un anumit număr de cicluri⁵⁷², marile firme producătoare de rășini schimbătoare de ioni (v. anexa) nu au inclus în gama de fabricație acest sortiment, excepție constituind-o URSS. Menționăm că și în RDG (Ch.K.Bitterfeld-Wolfen) s-a produs un astfel de anionit (ofatit AK-40), dar din motivele de mai sus el a fost scos din fabricație în 1977⁵⁷². Produsul foarte asemănător al firmei americane Rohm & Haas (Amberlite IR-45) nu este obținut prin aminarea copolimerului stiren-DVE clormetilat cu EDA, ci cu polialchilen-poliamine (probabil dietilen-triamin și trietilen-tetramina sau amestecuri ale acestora).

Modificarea chimică produsă în urma aminării cu EDA a copolimerului stiren-DVE clormetilat se reflectă cu claritate și în spectrul IR al anionitului obținut (fig.75).

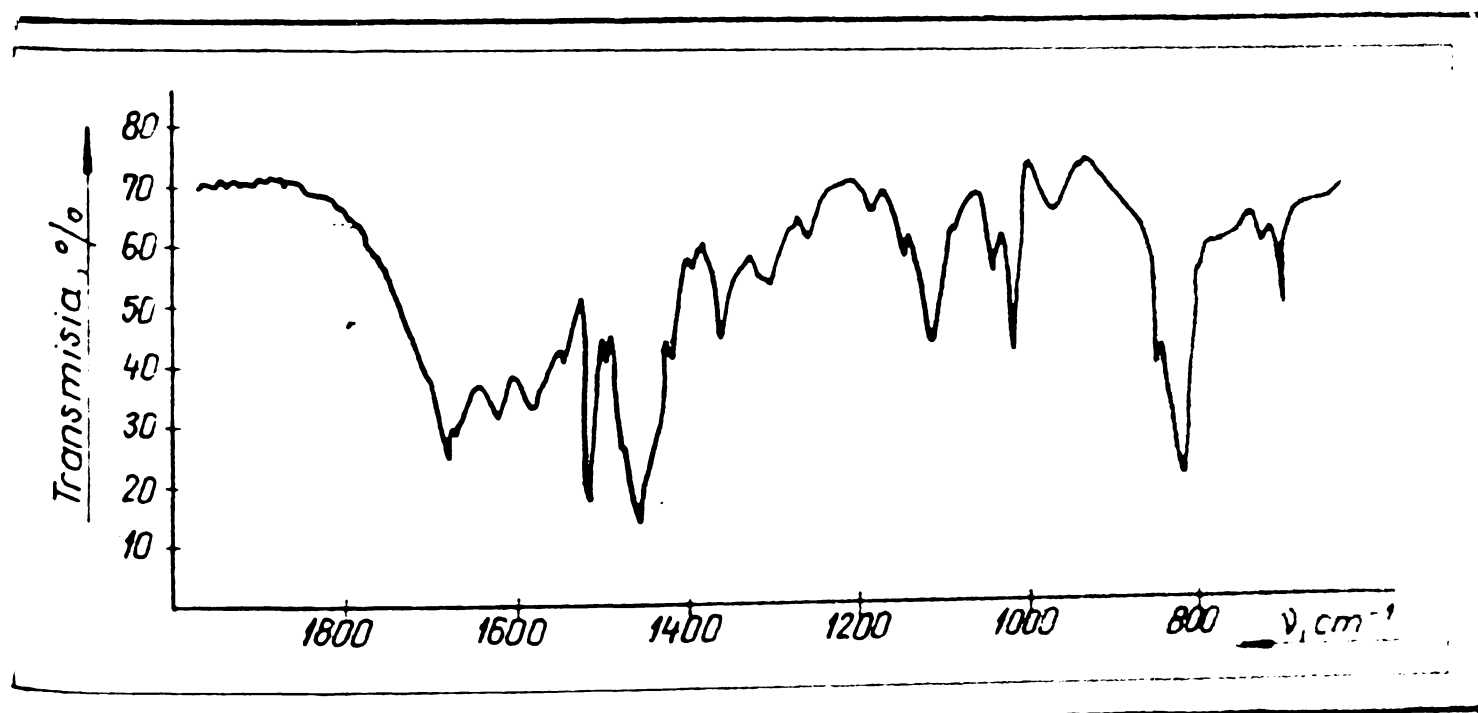


Fig.75. Spectrul IR în domeniul $650-2000 \text{ cm}^{-1}$ al anionitului slab bazic (în forma de bază liberă) obținut prin aminarea cu EDA a copolimerilor stiren-DVE clormetilați.

Comparând acest spectru cu cel al copolimerului stiren-DVB clormetilat (fig.68,p.149) se constată dispariția benzii intense de la 675 cm^{-1} ($\nu\text{C-Cl}$), ceea ce indică substituția totală a atomilor de clor din grupările clormetilice. Vibrațiile de deformare în plan și în afara planului ale legăturilor N-H din grupările aminice primare ($1560-1640\text{ cm}^{-1}$ și respectiv $50-900\text{ cm}^{-1}$) și secundare ($1490-1580\text{ cm}^{-1}$), care au în general intensitatea redusă, sînt dificil de identificat datorită suprapunerii cu benzile de absorbție ale nucleelor aromatice.

Banda de intensitate medie de la 1020 cm^{-1} poate fi atribuită vibrației de valență $\nu\text{C-N}$, iar cea de la 830 cm^{-1} (ceva mai intensă) se datorește cu siguranță vibrației de deformare în afara planului $\nu\text{C-H}$ pentru azul nucleelor aromatice 1,4-disubstituite.

Benzile de absorbție datorate vibrațiilor de valență $\nu\text{N-H}$ ($3300-3550\text{ cm}^{-1}$) nu pot fi puse în evidență datorită intensității lor reduse și suprapunerii cu banda de absorbție lată de la cca. 3440 cm^{-1} ($\nu\text{O-H...}$, urme de apă).

2.3.1.2. Aminarea cu dimetilamină.

Anioniții slab bazici obținuți prin aminarea cu dimetilamină (DMA) a copolimerilor stiren-DVB clormetilați dețin ponderea cea mai mare între sortimentele de anioniți produse în prezent. Utilizarea masivă a acestui sortiment are la bază criterii de natură economică. Datorită capacității de schimb ionic superioare celei a anioniților puternic bazici și a ușurinței regenerării lor, anioniții slab bazici pe bază de DMA se utilizează de regulă ca primă treaptă anionică în liniile de demineralizare a apei (înaintea treptei puternic bazice), revenindu-le rolul de a reține marea majoritate a anionilor prezenți în apa decationizată în prealabil (cu excepția celor ai acidului carbonic și silicic), precum și eventualele substanțe organice încă prezente în apă (ex. acizii humici), care acționează ca otrăvuri asupra anioniților puternic bazici.

Acest proces de demineralizare, la care treptele anionice se regenerază de regulă în serie și în contracurent (circulație inversă a regenerantului față de cea a influentului în faza de epuizare) conduce la costuri minime de exploatare, excesul mare de regenerant necesar pentru regenerarea treptei puternic bazice fiind utilizat și în vederea regenerării treptei slab bazice. În aceste condiții exploatarea devine mai rentabilă decât dacă s-ar utiliza numai anioniți puternic bazici.

Avînd în vedere aceste funcții ce revin anioniților slab bazici, rezultă că ei trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să rețină (reversibil) substanțele organice prezente (pînă la o anumită limită) în apă;

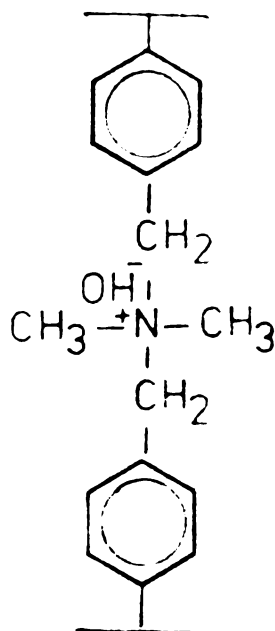
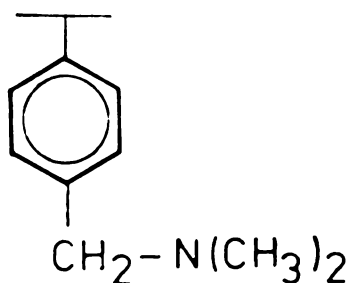
- să aibe capacitate utilă de schimb ionic cît mai mare;
- să necesite un exces cît mai redus de regenerant față de necesarul teoretic.

Prima cerință este îndeplinită în general prin asigurarea unui răd de reticulare și a unei porozități optime a copolimerului inițial,ne-
iind influențată sensibil de transformările chimice ulterioare.

Capacitatea utilă de schimb ionic este determinată atât de capaci-
atea totală volumetrică (fiind o fracție din aceasta),cît și de structura
izică (porozitatea) copolimerului inițial.O valoare mare a capacității
otale gravimetrice este condiționată de o transformare chimică cît mai a-
ansată a copolimerului (grade de clormetilare și aminare cît mai apropia-
e de unitate),iar o valoare mare a capacității relative (v.p.13)- de o
orozitate avansată a copolimerului.

Intrucît cu creșterea porozității anionitului,la o valoare constan-
ă a capacității totale gravimetrice,capacitatea totală volumetrică se re-
uce (mărindu-se valoarea raportului C_{TG}/C_{TV}),apare evident faptul că si-
uația optimă trebuie realizată prin asigurarea unui compromis între poro-
itate și capacitate totală volumetrică.Esențială este însă în toate cazu-
ile realizarea unei capacități totale gravimetrice (independentă de poro-
itate în mod direct) cît mai ridicate prin transformarea chimică avansată
copolimerului inițial.

In ceea ce privește excesul de regenerant necesar pentru atingerea
unei anumite capacități utile,acesta este determinat de bazicitatea grupă-
rilor funcționale,fiind invers proporțional cu aceasta.In aceste condiții
este de dorit ca anioniții obținuți prin aminarea cu DMA a copolimerilor
stiren-DVB clormetilați să fie practic monofuncționali (structura VI),deci
lipsiți de grupări cuaternare de amoniu (stuctura VII).



Cifrele din paranteză trecute în dreptul structurilor VI și VII reprezintă valoarea capacității totale corespunzătoare acestor structuri.

Formarea grupărilor cuaternare de amoniu în cazul aminării cu DMA copolimerilor stiren-DVB clormetilați (structura VII) acționează negativ asupra calității anioniților slab bazici obținuți pe următoarele trei căi:

-implică reticularea suplimentară a rețelei tridimensionale, înrăutățind cinetica procesului de schimb ionic și introducând tensiuni interne suplimentare în perle;

-conduce la reducerea capacității totale gravimetrice (și implicit și a celei volumetrice) prin aceea că o singură moleculă de DMA reacționează cu două grupări $-CH_2Cl$;

-conduce la scăderea capacității relative (deci și a celei utile) obținute cu un anumit exces de regenerant, exces ce asigură trecerea grupărilor aminice terțiare în forma de bază liberă, dar este insuficient și pentru regenerarea grupărilor cuaternare de amoniu.

Capacitatea utilă de schimb ionic se reduce deci sensibil pe de o parte ca urmare a reducerii capacității totale volumetrice și pe de altă parte ca urmare a scăderii capacității relative.

Din motive cunoscute, prin reacția aminelor secundare cu derivații halogenați nu este posibilă obținerea aminelor terțiare pure⁵⁷⁰. Reducerea proporției de formare a grupărilor cuaternare de amoniu ca urmare a alchilării secundare a grupelor aminice terțiare deja existente poate fi realizată în general prin:⁵⁴⁹

- concentrație redusă a derivatului halogenat
- exces mare de amină secundară față de derivatul halogenat
- utilizarea unei amine secundare conținând grupări alchil voluminoase.

Aceste modalități de influențare a alchilării nu sînt însă aplicabile în cazul copolimerilor stiren-DVB clormetilați datorită insolubilității acestora și datorită caracterului heterogen al reacției. Pe de altă parte reducerea concentrației grupărilor $-CH_2Cl$ în faza solidă este dezavantajoasă, conducînd la capacități totale gravimetrice reduse, iar înlocuirea DMA cu o amină secundară conținînd grupări alchil voluminoase ar avea ca efect scăderea gradului de aminare din motive sterice, făcînd abstractie de faptul că DMA este amina secundară cea mai ieftină și mai accesibilă.

În vederea reducerii proporției de grupări cuaternare de amoniu din anioniții slab bazici obținuți prin aminarea cu DMA a copolimerilor stiren-DVB clormetilați s-au propus diferite soluții.

Astfel, Pepper și colab.¹⁰⁴ arată că efectuînd aminarea la $0^\circ C$ cu DMA anhidră timp de 4-10 zile (în funcție de gradul de reticulare a copo-

imerilor) substituția atomilor de clor din grupările $-CH_2Cl$ are loc cu andamente mari, fără a se putea pune în evidență și formarea unor grupări cuaternare de amoniu. Aceste condiții nu prezintă însă interes pentru practica industrială în special datorită duratei de reacție foarte mari.

Hering⁵⁷³ recomandă efectuarea aminării cu DMA a copolimerilor sti-en-DVB clormetilați în prezența percloratului de sodiu, anioniții slab bazici obținuți în aceste condiții părînd a fi lipsiți de grupări puternic bazice. Trebuie menționat însă faptul că formarea grupărilor cuaternare de amoniu nu este împiedecată prin adaosul de $NaClO_4$, realizîndu-se doar "masarea" lor prin blocare cu anioni ClO_4^- , față de care aceste grupări manifestă afinitate maximă (practic anionii ClO_4^- nu pot fi eluați cu NaOH). Rezultă că nici acest mod de rezolvare a problemei nu este corespunzător, blocarea grupărilor puternic bazice formate avînd ca efect reducerea capacității totale de schimb ionic.

Prin prezenta lucrare s-a urmărit stabilirea condițiilor optime de aminare cu DMA a copolimerului macroporos $C_4-7/65$ clormetilat, copolimer care a fost selecționat în vederea sintezei anioniților slab bazici macroporoși⁵¹¹ pe baza criteriilor prezentate mai înainte.

În vederea delimitării domeniului, într-o primă serie de experimentări aminarea s-a efectuat utilizînd o soluție apoasă de DMA (20%), timp de 6 ore la $40^\circ C$, la un raport molar DMA/copolimer clormetilat de 2/1 (exces de 100% față de teorie). Aminînd în aceste condiții un copolimer cu 9% clor (grad de clormetilare 0,75) s-a obținut un anionit slab bazic avînd următoarele caracteristici principale:

- capacitate totală: 3,60 mvali/g (1,10 mvali/ml)
- capacitate puternic bazică: 1,26 mvali/g (0,38 mvali/ml), reprezentînd 35% din capacitatea totală.

Capacitatea totală teoretică, calculată pentru valoarea gradului de clormetilare indicată mai sus și considerînd că se formează doar grupări aminice terțiare (structura VI) este de 5,0 mvali/g.

Se constată că deși cantitatea de DMA a fost dublă față de necesarul teoretic, o parte însemnată a grupărilor aminice terțiare formate în urma aminării reacționează în continuare cu o altă grupare $-CH_2Cl$ vecină, formînd grupări cuaternare de amoniu. Acest fenomen poate fi explicat admitînd faptul că deși global excesul de DMA este asigurat, la scară moleculară există puncte în care amina este deficitară datorită vitezei ei de difuziune în fază solidă relativ reduse, comparativ cu viteza reacției chimice. În acest fel moleculele de DMA reacționează cu primele grupări $-CH_2Cl$ întâlnite în cale, înainte ca în acele poziții să existe raportul molar DMA/ $-CH_2Cl$ existent la scară macroscopică.

Pentru a verifica această ipoteză s-a recurs la un artificiu, cău-
rînd să se asigure o concentrație mărită și uniformă de DMA în interiorul

fazei solide a copolimerului clormetilat înainte ca reacția de aminare să aibă loc. Acest lucru a fost posibil efectuând aminarea fără utilizarea directă a DMA, ea fiind generată "in situ" în interiorul fazei solide, prin hidroliza parțială a dimetilformamidei (în care produsul clormetilat a fost umflat în prealabil) sub acțiunea unei soluții apoase de NaOH (20 %).

Pornind de la același copolimer clormetilat ca mai sus, umflat în prealabil timp de o oră (la temperatura camerei) în dimetilformamidă (10 moli/mol copolimer) în care s-a adăugat soluția apoasă de NaOH 20 % (3 moli H₂O/mol copolimer), după încălzire timp de 6 ore la 80°C s-a obținut un anionit slab bazic având următoarele caracteristici principale:

- capacitate totală: 4,75 mvali/g (1,38 mvali/ml), reprezentând 95 % din capacitatea teoretică corespunzătoare grafului de clormetilare de 0,75
- capacitate puternic bazică: 0,25 mvali/g (0,07 mvali/ml), reprezentând 5 % din capacitatea totală.

Se remarcă randamentul superior de aminare, concomitent cu scăderea sensibilă a proporției grupărilor cuaternare de amoniu, ceea ce confirmă ipoteza enunțată mai înainte. Spectrul IR al acestui anionit este identic cu cel al produsului obținut prin aminarea cu DMA a copolimerului clormetilat. Procedul de aminare fiind original, a fost brevetat¹⁶.

Aceste rezultate permit să se tragă concluzia că pentru a obține anioniți slab bazici cu un conținut minim de grupări cuaternare de amoniu prin aminarea copolimerilor clormetilați cu DMA este necesar ca procesul să fie influențat în așa fel încât să nu decurgă după modelul cu miez nereacționat (v.fig.55, p.126), ci într-un mod cât mai apropiat de modelul de reacție continuă (v.fig.52, p.120). Acest scop poate fi realizat prin îndeplinirea următoarelor condiții:

- temperatură inițială cât mai redusă a soluției de DMA (temperatura influențând în general mult mai puternic viteza de reacție decât pe cea de difuziune)
- concentrație mare a DMA în soluția apoasă
- exces mare de DMA față de necesarul teoretic.

În aceste condiții este de așteptat că reacția chimică să nu aibă loc într-o măsură apreciabilă înainte ca în interiorul perlelor de copolimer clormetilat să existe o concentrație suficient de mare de DMA pentru a se evita cuaternizarea.

Aminând în acest mod același copolimer clormetilat ca mai înainte în soluție apoasă de DMA 35 %, raport molar DMA/copolimer = 4/1, temperatură inițială a reactanților 0°C, păstrată timp de o oră, urmată de încălzire cu viteză constantă până la 60°C în timp de 2 ore și menținere la această viteză încă 4 ore) s-a obținut un anionit slab bazic având următoarele caracteristici principale:

-capacitate totală: 4,80 mvali/g (1,45 mvali/ml), reprezentând 96 % din capacitatea teoretică

-capacitatea puternic bazică: 0,29 mvali/g (0,09 mvali/ml), reprezentând 6 % din capacitatea totală,

produsul în forma de bază liberă avînd un conținut de clor situat în limita erorilor de determinare (0,25 % clor).

Modificarea chimică a copolimerului clormetilat prin aminare cu DMA atrage după sine și modificarea spectrului IR al produsului. Astfel, în timp ce spectrul de absorbție al copolimerului clormetilat în domeniul $2800-3200\text{ cm}^{-1}$ (v.fig.65,p.147) nu se deosebește de cel al copolimerului neclormetilat (fig.62,p.146) și al polistirenului liniar (fig.65,p.148), în spectrul anionitului slab bazic (fig.76) apar în acest domeniu trei benzi de absorbție noi (2730 cm^{-1} , foarte slabă, 2800 cm^{-1} și 2830 cm^{-1}), datorate vibrației de valență $\nu\text{ C-H}$ din grupările metilice ale grupei funcționale, benzi caracteristice în general grupării $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ⁵⁷⁴.

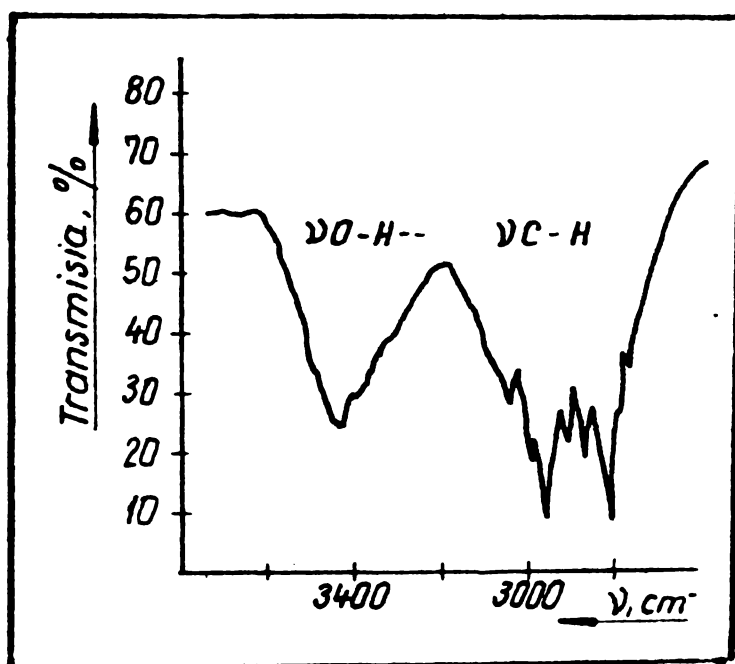


Fig.76.Spectrul de absorbție al anionitului slab bazic (în forma de bază liberă) obținut prin aminarea cu DMA a copolimerilor stiren-DVE clormetilați, în domeniul $2800-3200\text{ cm}^{-1}$.

Si în domeniul $650-2000\text{ cm}^{-1}$ spectrul IR al anionitului slab bazic (fig.77) diferă mult de cel al copolimerului clormetilat (fig.67 și 68,p.149). Se remarcă în primul rând dispariția benzii intense de la 675 cm^{-1} ($\nu\text{ C-Cl}$), ceea ce indică substituția completă a atomilor de clor din grupările $-\text{CH}_2\text{Cl}$. Intre 1030 și 1050 cm^{-1} apar două benzi noi, de intensitate mare, parțial suprapuse, atribuite vibrației $\nu\text{ C-N}$ a grupărilor azinice terțiare⁵⁷⁴.

Intrucît grupările cuaternare de amoniu nu au frecvențe caracteristice în IR,prezența acestora nu a putut fi pusă în evidență pe aceste spectre.

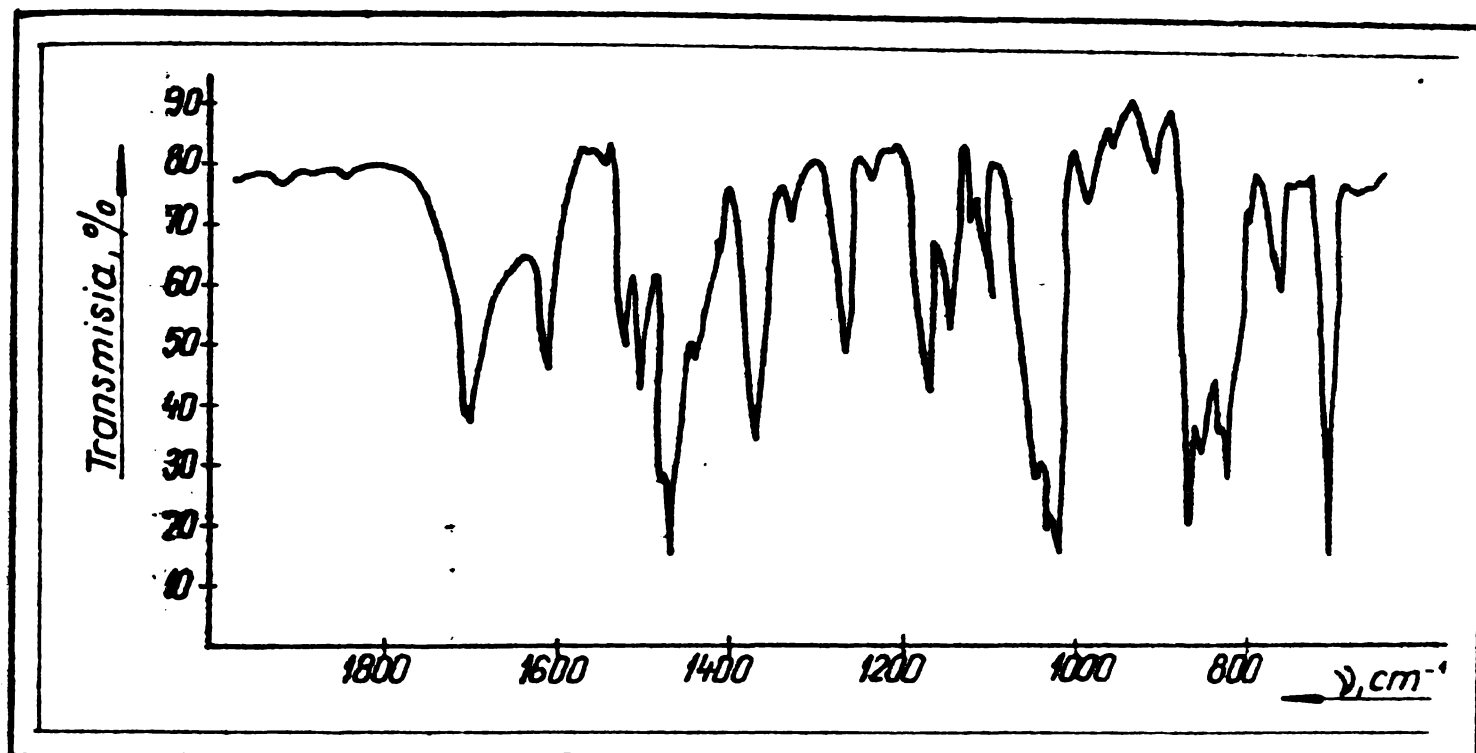


Fig.77.Spectrul IR al anionitului slab bazic (în forma de bază liberă) obținut prin aminare cu DMA a copolimerilor stiren-DVB clormetilați, în domeniul 650-2000 cm^{-1} .

Prin aminarea cu DMA în condițiile optime (v.p.170) a unor copolimeri clormetilați avînd conținuturi procentuale de clor diferite se constată o scădere aparentă a randamentului aminării o dată cu creșterea gradului de clormetilare (v.tabela 52.).

Tabela 52.Capacitatea totală a anioniților slab bazici (în forma de bază liberă) obținuți prin aminarea cu DMA a unor copolimeri $\text{C}_4\text{-7/C}^5$ avînd diferite grade de clormetilare (soluție apoasă de DMA 35%, raport molar DMA/cop.=4/1, durata de reacție și regimul termic indicate la p.170)

Copolimerul clormetilat		Capacitatea totală, mvali/g		Randamentul aminării, %
% Cl	X	teoretică	reală	
15,0	0,55	4,25	4,24	99,7
16,1	0,60	4,42	4,40	99,5
17,1	0,65	4,61	4,57	99,1
18,0	0,70	4,80	4,75	98,9
19,05	0,75	5,00	4,80	96,0
20,0	0,80	5,20	4,90	94,2
21,1	0,85	5,30	5,00	94,3
23,4	1,00	5,65	5,13	90,6

Aprecierea randamentului aminării doar pe baza raportului dintre capacitatea totală reală și cea teoretică (cum s-a procedat în tabelele 52) nu este însă suficient de corectă. Gradul de substituție real al atomilor de clor din grupările $-\text{CH}_2\text{Cl}$ poate fi stabilit exact prin determinarea conținutului rezidual de clor al anionitului în forma de bază liberă. Valoarea acestuia crește o dată cu creșterea gradului de clormetilare, fiind de 0,25; 1,0 și 2,0 % pentru gradele de clormetilare de 0,75; 0,85 și respectiv 1,0.

Diferențele dintre capacitățile teoretice și cele reale constatate (v. tabelele 52) sînt însă mai mari decît cele ce se pot atribui conținutului rezidual de clor din anioniți, ele datorîndu-se și formării grupărilor cuaternare de amoniu prin reacția unei molecule de DMA cu două grupări $-\text{CH}_2\text{Cl}$. Creșterea ponderii grupărilor cuaternare de amoniu o dată cu creșterea gradului de clormetilare (6 % pentru $X=0,75$; 12 % pentru $X=0,85$ și 16 % pentru $X=1,0$) este ușor de explicat, probabilitatea ca o moleculă de DMA să reacționeze cu două grupări $-\text{CH}_2\text{Cl}$ fiind din motive sterice cu atât mai mare, cu cît e mai mare concentrația grupărilor $-\text{CH}_2\text{Cl}$ în faza solidă.

Pe baza acestor rezultate se poate trage concluzia că în vederea obținerii unor anioniți slab bazici de calitate superioară prin aminarea cu DMA a copolimerilor stiren-DVB clormetilați nu este necesar un grad de clormetilare foarte avansat, recomandîndu-se o valoare de 0,70-0,80 (18 - 20 % clor). Obținerea unor grade de substituție mai avansate, deși posibilă prin forțarea reacției de clormetilare, nu ar duce decît la creșteri nesemnificative ale capacității totale de schimb ionic, putînd avea însă o influență negativă asupra rezistenței mecanice și a stabilității osmotice a produselor. De altfel nici capacitățile totale ale celor mai bune produse similare de pe piața mondială (v. tabela 53) nu depășesc de regulă valoarea de 4,9 mvali/g.

Fără a intra în detalii, problema depășind cadrul lucrării de față, menționăm că, în condiții de reacție diferite, reacția DMA cu copolimerii stiren-DVB clormetilați poate fi condusă astfel încît să se obțină aproape exclusiv grupări cuaternare de amoniu. Reticularea suplimentară produsă cu această ocazie poate fi deosebit de avansată. Astfel, de ex., în cazul aminării cu un deficit mare de DMA a unui copolimer stiren-DVB gel (0,5 % DVB) clormetilat, grupările cuaternare de amoniu reprezintă 98 % din total reticularea suplimentară fiind atât de puternică încît împiedică total aminarea ulterioară a produsului cu trimetilamină⁵⁷⁶ (care decurge în mod obișnuit cu randament teoretic în cazul acestui grad de reticulare redus). Aceste rezultate au sugerat posibilitatea utilizării reticulării suplimentare produse în cursul aminării cu DMA a copolimerilor stiren-DVB clormetilați în vederea obținerii anioniților izoporoși, cu condiția ca această re-

ticulare să nu fie limitată la straturile exterioare ale perlelor (cu aceste cuvinte să fie radial cât mai uniformă).

Faptul că în acest caz în reticularea rețelei macromoleculare sînt implicate și legături C-N, a căror energie (73 kcal/mol) este mai redusă decît cea a legăturilor C-C (81 kcal/mol)⁵⁷⁷ nu ar trebui să constituie un impediment pentru utilizarea practică a acestor anioniți, întrucît în principala lor aplicație (demineralizarea apelor) condițiile de exploatare nu sînt deosebit de energice.

S-a pus astfel în evidență posibilitatea utilizării DMA în vederea obținerii anioniților puternic bazici cu structură izoporoasă prin reticulare în timpul aminării, problema nefiind însă complet finalizată și rămînd deschisă unor eventuale cercetări viitoare.

În încheierea acestui capitol în tabela 53 (p.175) sînt indicate caracteristicile anionitului slab bazic obținut prin aminarea cu DMA a copolimerului macroporos C₄-7/65 cu un grad de clormetilare de 0,75 (19% clor), notat convențional Vionit AS-14, în condițiile de reacție optime stabilite anterior (p.170), comparativ cu cele ale unor produse similare străine. Rezultatele din tabela 53 necesită a fi discutate pe scurt.

Caracteristicile care depind direct de transformarea chimică a copolimerilor (clormetilare urmată de aminare cu DMA) sînt capacitatea totală gravimetrică și proporția de capacitate puternic bazică din capacitatea totală (grupări cuaternare de amoniu de tip VII), celelalte caracteristici depinzînd în primul rînd de structura (gradul de reticulare și porozitatea) copolimerului inițial. Capacitățile totale ale anioniților din tabela 53 indică faptul că gradele de clormetilare ale intermediarilor acestora au valori apropiate (cca. 0,75, corespunzînd unui conținut de clor

de 19%), valoarea sensibil mai mică a capacității totale a anionitului Varion ADAM (R.P.U.) datorîndu-se unor condiții necorespunzătoare de aminare (a se vedea ponderea relativ mare a grupărilor cuaternare de amoniu).

Conținutul de substanță uscată raportat la unitatea de volum a anionitului umed variază în general invers proporțional cu porozitatea acestuia, iar capacitatea relativă de schimb ionic este direct proporțională cu porozitatea. Practica îndelungată a exploatării instalațiilor de demineralizare a apei a dovedit faptul că anioniții slab bazici cu porozitate avansată au și o bună stabilitate în timp (rezistență bună la "organic fouling", capacitatea utilă nu se reduce sensibil după un număr mare de cicluri)⁵⁷⁵. Pe baza acestor considerații anioniții Dowex MWA-1 și Amberlite IRA-93 pot fi considerați a fi de calitate cea mai bună, iar Varion ADAM cel mai modest. Produsul sintetizat pe baza rezultatelor prezentei lucrări (Vionit AS-14) are caracteristici funcționale apropiate de cele ale produselor similare străine de calitate superioară, putînd fi utilizat în cele

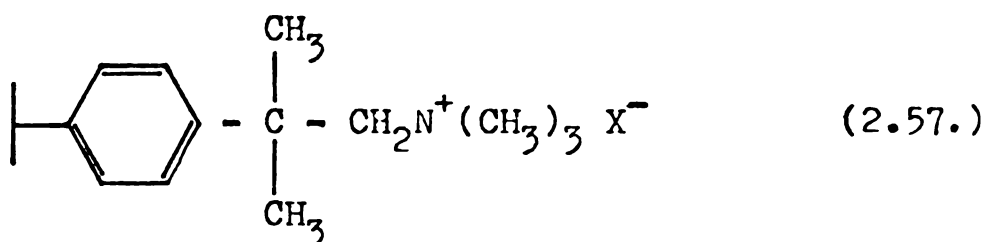
Tabela 53. Caracteristicile anionitului slab bazic Vionit AS-14 obținut prin aminarea cu DMA a copolimerului C-7/65 având un grad de clormetilarare de 0,75 (soluție apoasă DMA 35 %, raport molar DMA/copolimer clormetilat = 4/1, durata de reacție și regimul termic indicate la P 170), comparativ cu cele ale unor produse similare străine.

Caracteristica	Vionit AS - 14	Amberlite IRA-93	Dowex MWA - 1	Wofatit AD-41	Varion ADAM.
Capacitate totală					
- mveli/g	4,80	4,83	4,98	4,75	4,10
- mveli/ml	1,40	1,25	1,23	1,40	1,75
Capacitate puternic bazică (% din capacitatea totală)	6	8	12	8	20
Capacitate utilă (la un nivel de regenerare de 90% NaOH/l)	1,15	1,10	1,12	1,05	1,00
Capacitate relativă	0,82	0,88	0,91	0,75	0,57
Substanță uscată (g/l)	298	265	247	300	425
Stabilitate la șoc osmotic (150 cicluri)	96	97	99	96	97
Volumul total al porilor (cm ³ /g)	0,55	0,60	0,65	0,48	0,15

mai pretențioase instalații de demineralizare a apei, inclusiv în termocentralele de mare putere.

2.3.2. Reacția copolimerilor stiren-DVB clormetilați cu alcoxizii unor aminoalcooli.

Stabilitatea termică a anioniților polistirenici în general este inferioară celei a cationiților avînd la bază aceeași structură polimerică^{259,260}, fapt care le limitează întrucîtva domeniul de utilizare. În mod surprinzător s-au publicat foarte puține lucrări ce au ca obiect îmbunătățirea stabilității termice a anioniților polistirenici, putîndu-se aminti în acest sens comunicarea lui Hatch și Lloyd⁵⁷⁸, care au sintetizat anionit polistirenic conținînd grupări de neofil-trimetilamoniu:



Acest anionit, în cazul căruia gruparea cuaternară de amoniu nu este legată direct de atomul de carbon benzilic, iar acesta din urmă (situat în poziția β față de atomul de azot) nu posedă atomi de hidrogen eliminabili, s-a dovedit a avea o stabilitate termică superioară anioniților polistirenici puternic bazici de tip I (conținînd grupări de benzil-trimetilamoniu). Datorită însă numeroaselor faze intermediare, sinteza acestui anionit este dificilă și deosebit de costisitoare, obținerea sa la o scară mai mare decît cea de laborator fiind exclusă.

În cadrul prezentei lucrări s-a urmărit și obținerea unor anioniți polistirenici slab bazici (conținînd grupări aminice terțiare) în cazul cărora grupările funcționale să nu fie legate de rețeaua polistirenică prin intermediul atomului de carbon benzilic, ca în cazul produselor "clorometilați", apelîndu-se în acest scop la reacția copolimerilor stiren-DVB clormetilați cu alcoxizii unor aminoalcooli N-metilați (variantă a metodei Williamson de obținere a eterilor), rezultînd produse cu grupări aminoetere.

În capitolul de față sînt prezentate rezultatele obținute pe această cale utilizînd alcoxidul dimetilaminoetanolului și respectiv pe cel al 1,3 bis(dimetilamino)propanolului (2), acesta din urmă fiind sintetizat inițial rîndul său prin reacția dintre epichlorhidrină și dimetilamină (v. cap. 3.

Anionitul obținut prin reacția copolimerelor stiren-DVB clormetilați cu alcoxidul dimetilaminoetanolului a fost notat convențional AS-34 iar cel rezultat în urma reacției cu alcoxidul 1,3bis(dimetilamino)propanolului(2) - AS-44.

Avînd în vedere faptul că în molecula alcoxizilor aminoalcoolilor există două grupări de natură diferită capabile să reacționeze (prin reacții concurente) cu derivații clormetilați ai copolimerilor (gruparea alcoxi și gruparea aminică), teoretic în cazul de față pot rezulta structuri de tipul VIII-X pentru anionitul AS-34 și XI-XV pentru anionitul AS-44 (valorile numerice trecute în paranteze în dreptul acestor structuri reprezintă capacitatea totală gravimetrică teoretică corespunzătoare fiecăreia dintre ele). După cum se poate observa, doar structurile VIII și XI conțin exclusiv grupări aminice terțiare, ce le conferă o capacitate slab bazică pură, celelalte structuri conținînd fie numai grupări cuaternare de amoniu (IX, X, XIII, XV), fie atît grupări aminice terțiare cît și grupări cuaternare de amoniu (XII, XIV).

Pornind de la un copolimer macroporos ($C_4-7/65$) clormetilată cu un conținut de clor de 21,5 % (grad de clormetilare 0,87) și efectuînd reacția Williamson în toluen, timp de 2 ore la 90°C, la un raport molar copolimer clormetilată/alcoxid de 1/3 s-au obținut anioniții slab bazici cu caracteristicile indicate în tabela 54.

Tabela 54. Caracteristicile anioniților slab bazici obținuți în urma reacției copolimerului $C_4-7/65$ clormetilată (21,5 % clor, grad de clormetilare 0,87) cu alcoxizii dimetilaminoetanolului (AS-34) și 1,3bis(dimetilamino)propanolului (AS-44); mediu de reacție toluen, timp de reacție 2 ore, temperatură 90°C, raport molar copolimer clormetilată/alcoxid = 1/3.

Anionitul	Caracteristici ^{a)}						
	C_{TG}	C_{TV}	C_{PG}	C_{PV}	$\frac{C_{PG}}{C_{TG}} \cdot 100$	U	% clor rezidual în anionit b)
AS - 34	3,50	1,25	0,42	0,15	12	53	2,5
AS - 44	3,25	1,15	0,90	0,32	27	50	3,5

a) C_{TG} - capacitatea totală gravimetrică, mvali/g

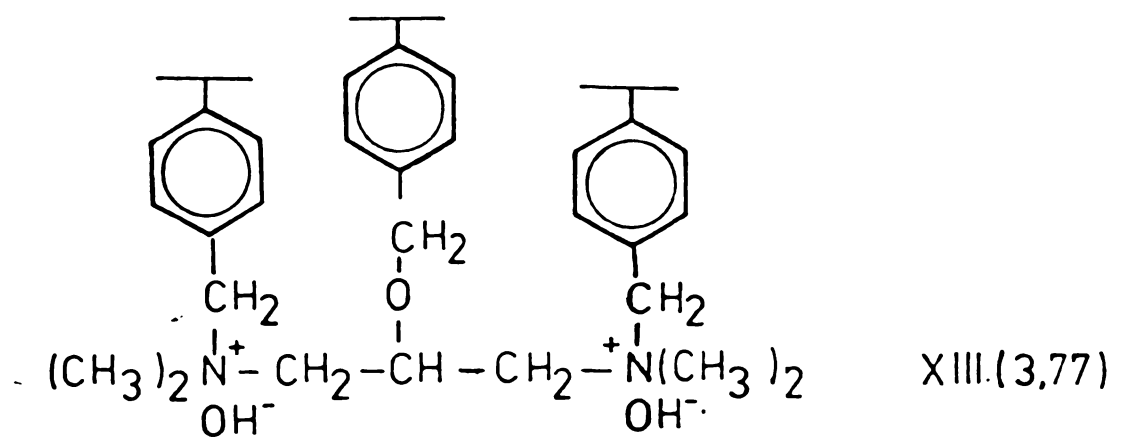
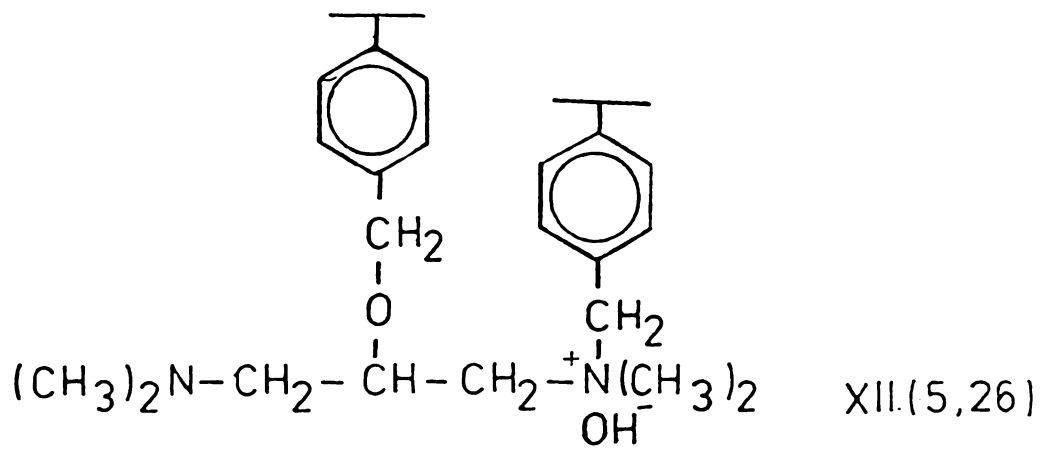
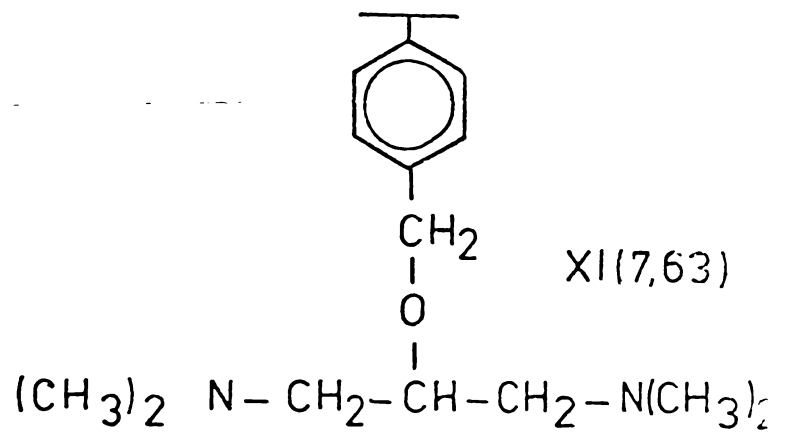
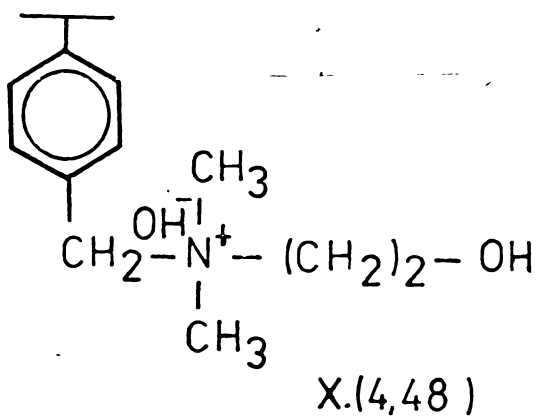
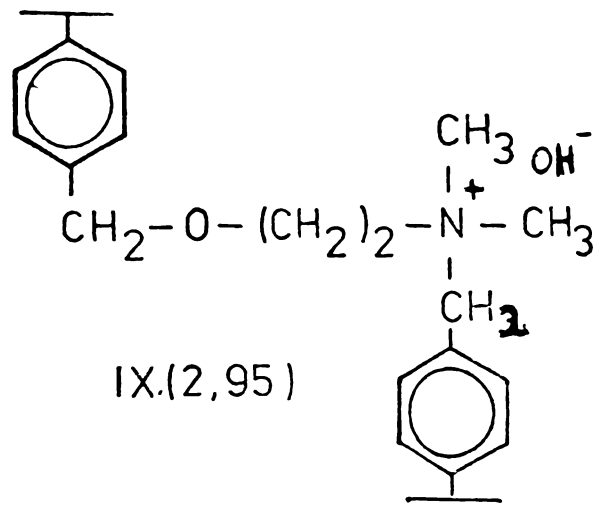
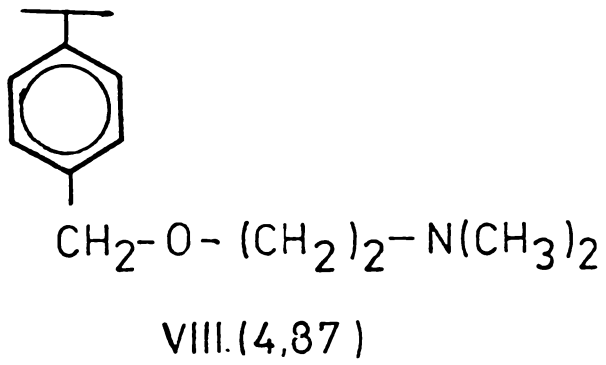
C_{TV} - capacitatea totală volumetrică, mvali/ml

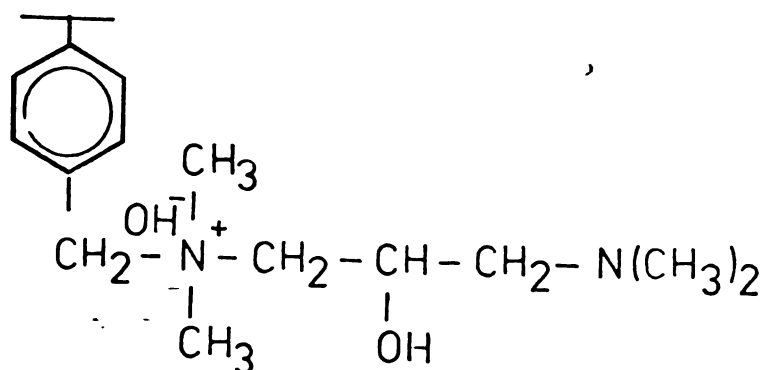
C_{PG} - capacitatea puternic bazică gravimetrică, mvali/g

C_{PV} - capacitatea puternic bazică volumetrică, mvali/ml

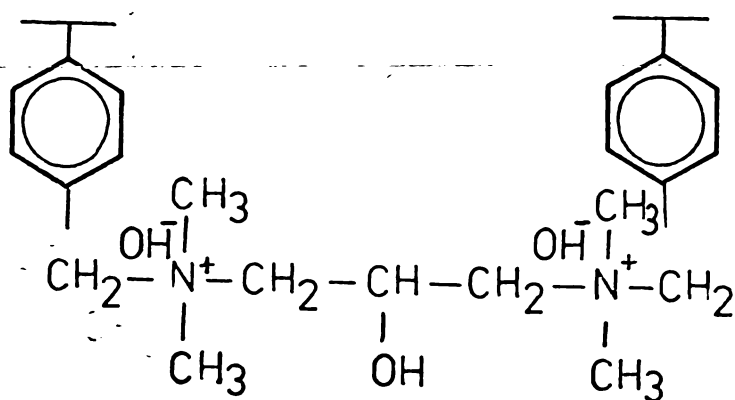
U - umiditatea, %

b) conținutul procentual de clor rezidual din anionitul trecut în forma de bază liberă.





XIV. (7,19)



XV (4,83)

După cum se poate observa, în aceste condiții nu a fost posibilă obținerea unor anioniți slab bazici monofuncționali, produsele conțin și grupări cuaternare de amoniu a căror capacitate de schimb ionică reprezintă 12 % din capacitatea totală în cazul anionitului AS-34 și 27,5 % în cel al anionitului AS-44. Gradul de substituție a atomilor de clor din grupările $-\text{CH}_2\text{Cl}$ nu este nici el total, fiind de 28,3 % în cazul anionitului AS-34 și de 83,7 % în cel al anionitului AS-44. Proporția mai mare a capacității puternic bazice în cazul anionitului AS-44 se datorește prezenței în molecula aminoalcoolului utilizat a două grupări aminice care pot să fie cuaternizate, iar gradul de substituție a atomilor de clor din grupările clormetilice ceva mai redus are la bază considerente de ordin steric.

Modificarea condițiilor de reacție (mărirea duratei și a excesului de alcoxid) nu a condus la produse cu caracteristici sensibile diferite de cele indicate în tabela 54, sugerând faptul că buna desfășurare a reacției este împiedecată de fenomene fizice, de difuziune. Deși metoda Williamson dă rezultate bune și este comodă în cazul sistemelor omogene de reacție, în situația de față este dezavantajată de următorii factori: caracterul heterogen al reacției, atât derivatul clormetilat

-formarea în urma reacției a clorurii de sodiu care, fiind insolubilă în mediul utilizat, precipită în interiorul granulei de copolimer, fiind în continuare accesul moleculelor de alcoxid la grupările clorice încă nereacționate;

-existența în molecula alcoxizilor aminoalcoolilor a două grupări eterice apte de a reacționa cu derivații clormetilați (gruparea alcoxi și gruparea aminică), implicând producerea a două reacții concurente, din care una (cea de cuaternizare a grupărilor aminice terțiare) nu este favorabilă; din acest motiv nu este aplicabilă procedura uzuală de lucru, în care alcoxizii se utilizează ca soluție în alcoolii respectivi, fiind necesară utilizarea unui alt solvent inert, aminoalcoolii fiind transformați integral în alcoxizi;

-solubilitatea relativ redusă a alcoxizilor în solvenți inerti, necesitând desfășurarea reacției la temperaturi relativ ridicate, la care viteza de reacție e mult mai mare decât viteza de difuziune a reactantului în faza solidă.

Existența funcțiunii eterice în cazul acestor anioniți este confirmată prin determinarea capacității totale de schimb ionic (fracțiunea slab bazică din aceasta datorându-se prezenței grupărilor aminice terțiare, care nu au reacționat cu grupările clormetilice), precum și prin spectroscopia IR. Astfel, spectrul IR al acestor anioniți în domeniul 2800-3400 cm^{-1} (fig.78) este identic cu cel al anionitului slab bazic obținut prin aminarea copolimerilor stiren-DVB clormetilați cu DMA (v.fig.76, p. 71), conținând benzile de absorbție caracteristice vibrațiilor C-H din gruparea aminică terțiară $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ⁵⁷⁴. În plus în domeniul 1000-1100 cm^{-1} apar două benzi intense datorate vibrației simetrice și asimetrice C-O-C care nu există în spectrele de absorbție ale anioniților obținuți pe alte căi.

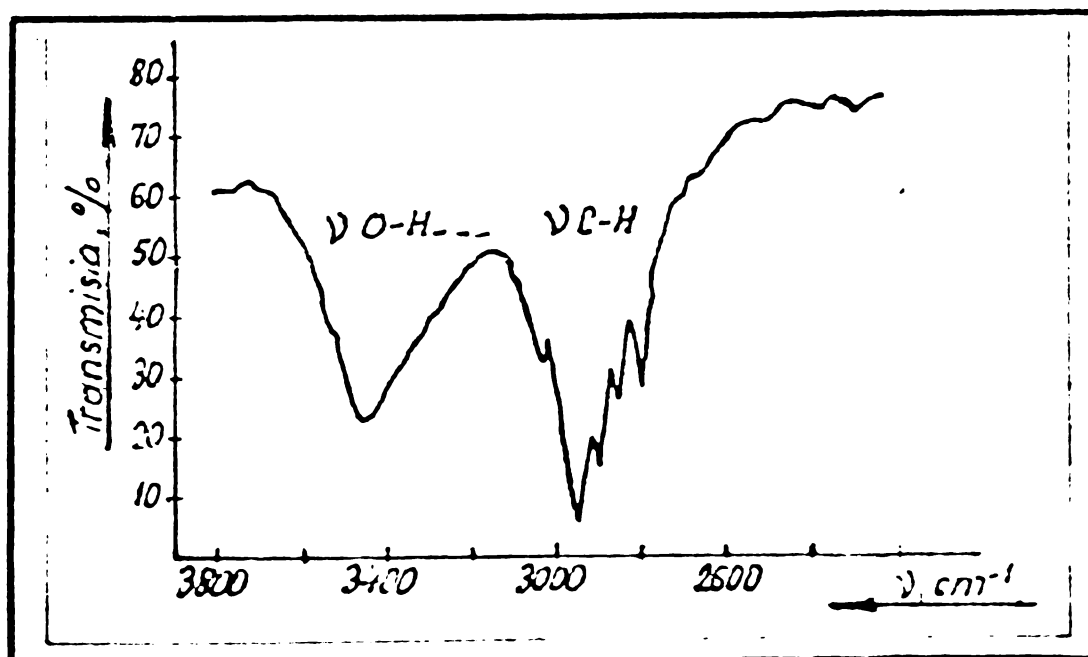


Fig.78. Spectrul de absorbție al anioniților AS-34 și AS-44 în domeniul 2800-3400 cm^{-1} .

3. PARTEA EXPERIMENTALĂ

3.1. Materii prime, auxiliari și solvenți.

Proveniența tuturor substanțelor utilizate în lucrare ca materii prime, auxiliari și solvenți, atât în sinteze cât și în determinările litice, este indicată în tabela

Tabela 55. Substanțe și materiale utilizate în lucrare.

Denumirea	Proveniența
Clorură de aluminiu anh.	Merck
Clorură ferică anh. ^{a)}	U.Ch.Turda
Tetraclorură de staniu	Riedel de Haën
Clorură de zinc anh. ^{a)}	R.P.Chineză
Metanol ^{a)}	C.Ch.Victoria
Formol 40 % ^{a)}	C.Ch.Victoria
Paraformaldehidă ^{a)}	C.Ch.Victoria
Metilal ^{a)}	C.Ch.Victoria; Lab. Cerc
Copolimeri stiren-DVB	C.Ch.Victoria
Dimetilamină anh. ^{a)}	C.P.Borzești
Trimetilamină anh. ^{a)}	C.P.Borzești
Etilendiamină	Riedel de Haën
Dimetiletanolamină	Dow Chemical Co.
Monoclordimetileter (CME) ^{a)}	C.Ch.Victoria
Epiclorhidrină ^{a)}	C.I.P.A.-Rm.Vîlcea
Eter etilic	"Reactivul"-București
Toluen	"Reactivul"-București
Dimetilformamidă	Dow Chemical Co.
1,2-Diclorețan	"Reactivul"-București
Clorură de acetyl	Carlo Erba
Alcool izo-amilic	Merck
Sodiu metalic	Merck
Hidroxid de sodiu	Chemapol
Hidroxid de potasiu	Chemapol
Carbonat de sodiu	"Reactivul"-București
Clorură de calciu sicc.	"Reactivul"-București
Sulfat de sodiu anh.	"Reactivul"-București

Clorură de sodiu	"Reactivul"-București
Azotat de argint	"Reactivul"-București
Alcool etilic	"Reactivul"-București
Mercur	"Reactivul"-București

Acid sulfuric m.h.	C.Ch.Năvodari
Acid clorsulfonic ^{a)}	C.I.Ch.Valea Călugărească
Acid clorhidric conc.(d=1,17)	U.Ch.Turda
Acid azotic	"Reactivul"-București

Perhidrol (30 % H ₂ O ₂)	Merck
Alaun feri-amoniacal	Merck
Sulfocianură de potasiu	Merck
Tetrametilsilan	Merck

^{a)} Produs tehnic; celelalte substanțe utilizate au avut gradele de puritate uzuale, în funcție de necesități (p.a., purum, pro synthesis).

3.2. Sinteze și transformări chimice.

3.2.1. Sinteza CME.

Instalația de laborator (v. și fig. 79): balon (capacitatea 1,5 l) prevăzut cu agitator (KPG, paletă din teflon), tub de barbotare pentru HCl gaz, control de temperatură (termometru), refrigerent de reflux și baie de răcire (criostat, -30°C); coloană cu umplutură pentru generarea HCl gaz prin desorbție cu H₂SO₄ 98 % și HCl 32 % , dispozitive de reglare a debitelor de acizi.

Modul de lucru: în funcție de varianta de sinteză, în balon se introduce soluția metanolică de formaldehidă (obținută în prealabil din metanol și formol 40 % sau prin depolimerizarea alcalină a paraformaldehidei în metanol), respectiv de metilal și formaldehidă (conținând componenții în raport stoechiometric), se pornește agitarea și răcirea, iar când temperatura a scăzut la -20°C se începe alimentarea coloanei de desorbție cu H₂SO₄ 98 % și HCl 32 %, deci implicit și barbotarea HCl gaz în amestecul de reacție. Cantitatea de HCl gaz se determină indirect, prin măsurarea cantităților de acizi cu care se alimentează coloana de desorbție. Având în vedere punctul de fierbere scăzut al CME (59°C) și exotermicitatea reacției, debitul de HCl gaz se reglează astfel încât temperatura masei de reacție să nu depășească + 15°C. După terminarea barbotării HCl gaz (exces 50 % față de necesarul stoechiometric + necesarul pentru saturarea apei din sistem pînă la concentrația de 38 % HCl) amestecul de reacție se separă în cele două faze cu pîlnia de separare, stratul superior reprezentînd CME, iar stratul inferior - o soluție apoasă saturată

și produse organice (în special CME dizolvat, v. cap. 2.1.2)

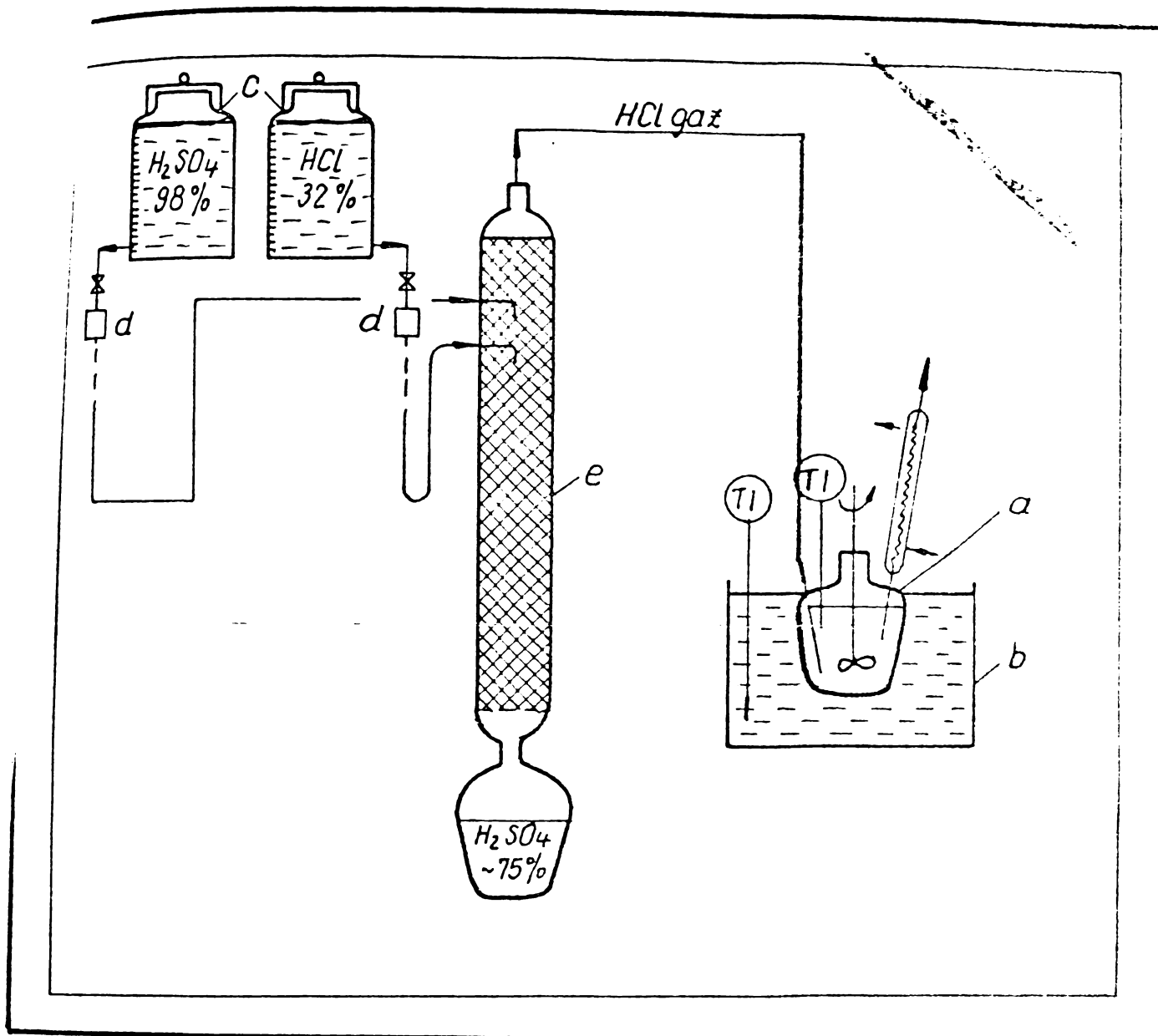


Fig. 79. Instalația de laborator utilizată la sinteza CME.

a-balon de reacție prevăzut cu agitator, termometru, tub de barbotare pentru HCl gaz și refrigerent de reflux; b-baie de răcire; c-vase de măsură pentru H_2SO_4 98 % și HCl 32 %; d-dispozitive de reglare a debitelor de acizi; e-coloană de desorbție cu umplutură de sticlă).

Observații: datorită volatilității și toxicității CME 449, 449a, 450 la sinteza și utilizarea sa se impune luarea unor precauțiuni deosebite în vederea evitării inhalării vaporilor sau a contactului direct cu pielea; pe lângă toxicitatea ridicată, CME manifestă și o puternică activitate corozivă, atacând rapid aproape toate metalele și aliajele lor (materiale rezistente: Hastelloy B și tantal); cauciucul (cu excepția celui siliconic) este nerezistent, transformându-se sub acțiunea CME în scurt timp într-un material dur și casant; materiale rezistente: polietilenă, polipropilenă, teflon.

3.2.2. Verificarea acțiunii acidului sulfuric concentrat asupra CME
Modul de lucru: într-o pîlnie de separare de 1000 ml s-au introdus ...
...partele molare respective (v. cap. 2.1.3., p. 57), s-au o-

mogenizat prin agitare energică de 4 ori câte 10 secunde, cu pauze de 1 minut, iar după o staționare finală de 10 minute s-au separat straturile, s-au măsurat și s-au analizat.

Observație: în momentul introducerii în pîlnia de separare cei doi componenți au avut temperatura de 20°C , în cursul omogenizării prin agitare constatîndu-se un efect exoterm care a dus la creșterea temperaturii pînă la $\text{max. } 40^{\circ}\text{C}$.

3.2.3. Clormetilarea copolimerilor stiren-DVB cu CME și catalizator acid Lewis sau H_2SO_4 .

Instalația de laborator: balon de 1,5 l prevăzut cu agitator (KPG, paletă de teflon), termometru și refrigerent de reflux, plasat într-o baie de apă termoatată (prin termoreglare).

Modul de lucru:

a) fără recuperarea excesului de CME: în balon se introduce cantitatea necesară de ZnCl_2 (pentru ceilalți catalizatori se procedează conform observațiilor de mai jos), copolimerul stiren-DVB (de regulă 1 mol), iar la urmă întreaga cantitate de CME. Se pornește agitare și încălzirea pînă la temperatura prescrisă. După terminarea reacției masa de reacție se răcește, iar cînd temperatura atinge $\text{max. } 25^{\circ}\text{C}$, sub agitare și răcind în continuare se introduce în balon cu o pîlnie de picurare o cantitate de metanol egală cu volumul inițial de CME, în vederea descompunerii excesului acestuia. Amestecul se transvazează într-un pahar Berzelius de mărime potrivită, produsul clormetilat se separă prin decantare și se spală în continuare cu încă 4 porții de metanol egale ca volum cu prima cantitate introdusă în balon. După spălare produsul clormetilat se tasează la volum constant într-un cilindru gradat, i se măsoară volumul și este păstrat sub metanol în vederea prelucrării ulterioare.

Observația 1: în cazul utilizării SnCl_4 sau H_2SO_4 drept catalizator aceștia s-au introdus în balonul de reacție prin picurare (cu o pîlnie de picurare) după introducerea copolimerului și a CME și după pornirea agitării.

Observația 2: la utilizarea FeCl_3 sau a AlCl_3 drept catalizator (în cazul cărora formarea complexului cu CME este rapidă și puternic exotermă) s-a preparat mai întîi complexul cu CME utilizînd 50 % din cantitatea de CME necesară reacției și luînd precauțiile necesare (agitare, răcire, introducerea catalizatorului în porții mici); după preparare complexul catalizator-CME s-a introdus în balonul de reacție în care se află copolimerul și restul de 50 % din CME necesar.

Observația 3: baia de apă a fost astfel dimensionată încît să asigure stingerea temperaturii de regim în $\text{max. } 5$ minute de la pornirea încălzirii, în vederea reducerii erorilor la determinarea duratei optime de

reacție.

Observația 4: alcooliza CME fiind o reacție rapidă și puternic exotermă cu formare de metilal (p.f. 42°C) și de HCl gaz, în vederea descompunerii excesului de CME la terminarea reacției viteza de introducere a metanolului se va regla astfel ca temperatura masei de reacție să nu depășească 40°C ; în caz contrar masa de reacție spumează intens datorită fierberii și degajării masive de HCl și procesul scapă de sub control.

Observația 5: în toate cazurile în care a fost necesară uscarea copolimerilor clormetilati (de ex. în vederea determinării conținutului de clor, a coeficienților de umflare în toluen sau în vederea reacției cu alcoxizii unor amino-alcooli) aceștia au fost spălați suplimentar cu metanol până la lipsa ionului Cl^- și uscați 24 ore la temperatura camerei, iar apoi 24 ore la 50°C și presiune remanentă de 1 torr (încălzirea la temperaturi de peste 70°C poate duce la reticulare termică prin formare de punți $-\text{CH}_2-$ și eliminare de HCl).

Observația 7: în cazul utilizării 1,2-diclorețanului ca agent inert, acesta s-a omogenizat în prealabil cu necesarul de CME și s-a introdus în balonul de reacție sub această formă.

b) cu recuperarea excesului de CME: se procedează ca la a) până la terminarea reacției și răcire, când se introduce în balon o soluție concentrată de HCl (min. 32 %) sau stratul inferior obținut ca produs secundar la sinteza CME, în cantitate egală cu cea rezultată concomitent cu sinteza cantității de CME utilizat pentru clormetilare. Se înlocuiește refrigerentul de reflux cu un refrigerent descendent și se începe încălzirea masei de reacție sub agitare. La cca. 37°C începe distilarea excesului de CME, acesta fiind colectat într-o capcană cu răcire. Pe măsură ce recuperarea progresa se ridică treptat temperatura în balon până la 85°C , când recuperarea se consideră încheiată. CME recuperat se separă de cantitatea redusă de strat apos cu o pîlnie de separare, iar conținutul balonului se răcește la cca. 25°C , se introduce metanol și se procedează în continuare ca la a).

Observație: la introducerea metanolului în balon după terminarea recuperării excesului de CME și răcire nu mai este necesară luarea unor precauții deosebite, efectul exoterm nemaifăcându-se remarcat datorită prezenței CME doar în cantitate mică.

3.2.4. Clormetilarea copolimerilor stiren-DVB cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic.

Instalația de laborator: identică cu cea de la 3.2.3., balonul de reacție fiind prevăzut în plus cu o pîlnie de picurare.

Modul de lucru: în balon se introduce cantitatea necesară de soluție metanolică de formaldehidă (preparată în prealabil prin depolimerizarea alcalină a paraformaldehidei în metanol sau prin absorbția formaldehidei în metanol) și se începe adăugarea acidului clorsulfonic din pîlnia de picurare sub agitare și răcire (apă cu gheață). Viteza de introducere a acidului clorsulfonic se reglează astfel încît temperatura în balon să nu depășească 35°C . După introducerea întregii cantități de acid clorsulfonic se mai agită 15 minute și se adaugă apoi întreaga cantitate de clorură ferică (sub formă de soluție apoasă 40 %), agitîndu-se încă 15 minute, după care se introduce copolimerul printr-o pîlnie cu gîtul larg, se pornește încălzirea și se aduce sistemul la temperatura de regim. După scurgerea duratei de reacție (de regulă 5 ore) masa de reacție se răcește la cca. 25°C și se adaugă prin pîlnia de picurare o cantitate de metanol egală ca volum cu volumul de acid clorsulfonic introdus inițial, în vederea descămpunerii excesului de halogenoeter. Se oprește agitarea, se transvazează conținutul balonului într-un pahar Berzelius, se separă produsul clormetilat prin decantare și se spală de 4 ori cu cantități de metanol egale cu cea introdusă în balon. Produsul clormetilat se tasează la volum constant într-un cilindru gradat în vederea măsurării volumului și se păstrează sub metanol în vederea operațiunilor ulterioare.

Observația 1: întrucît reacția decurge cu viteză apreciabilă chiar și la 20°C , în cazul experimentărilor în care s-a urmărit culegerea de date cinetice copolimerul s-a introdus în balonul de reacție doar după atingerea temperaturii de reacție prescrise. În vederea determinării datelor cinetice din balon s-au prelevat probe la diferite intervale de timp cu ajutorul unei pipete, reacția întrerupîndu-se brusc prin introducerea probelor într-un pahar Berzelius cu metanol.

Observația 2: în cazurile în care reacția s-a desfășurat și cu adăos de clorură de sodiu, aceasta s-a introdus în balon înainte de acidul clorsulfonic.

Observația 3: introducerea metanolului în balon după terminarea reacției și răcire nu comportă riscuri deosebite, putîndu-se efectua mai repede decît în varianta de clormetilare cu CME, efectul exoterm fiind mult mai redus datorită excesului mai mic de halogenoeter.

3.2.5. Clormetilarea copolimerilor stiren-DVB cu clorură de acetyl și metilal.

Instalația de laborator: aceeași ca la 3.2.4.

Modul de lucru: în balon se introduce cantitatea de metilal (care conține ca impuritate și necesarul redus de metanol), peste care se adaugă încet, cu pîlnia de picurare, sub agitare și răcire (baie de apă cu gheață).

ță) clorura de acetyl, în așa fel ca temperatura să nu depășească 25°C. Se oprește agitarea, se lasă la temperatura camerei până a doua zi, când se introduce catalizatorul de clormetilare (SnCl_4) și copolimerul stiren-DVB, pornindu-se agitarea și încălzirea până la temperatura de regim. După scurgerea timpului de reacție masa se răcește la 25°C, se un volum de metanol egal cu volumul de clorură de acetyl introdus inițial și se procedează în continuare ca la 3.2.4.

3.2.6. Aminarea cu etilendiamină a copolimerilor stiren-DVB clormetilați.

Instalația de laborator: identică cu cea de la 3.2.3.

Modul de lucru: se măsoară prin tasare la volum constant într-un cilindru gradat, sub metanol, copolimerul clormetilat (de regulă 100 ml), se scurge excesul de metanol și se introduce în balonul de reacție, utilizând pentru transvazare o parte din soluția de etilendiamină necesară aminării. Se introduce în balon restul soluției de etilendiamină, se pornește agitarea și se aduce la temperatura de regim. La terminarea reacției masa se răcește la temperatura camerei, anionitul se separă de soluție prin decantare și se spală cu apă până la îndepărtarea excesului de amină, măsurându-se din nou volumul prin tasare la volum constant într-un cilindru gradat. Anionitul slab bazic astfel obținut este supus operațiilor de analiză și caracterizare.

3.2.7. Aminarea cu dimetil- și trimetilamină a copolimerilor stiren-DVB clormetilați.

Instalația de laborator: autoclavă din oțel cu capacitatea de 1 l, prevăzută cu manometru și plasată într-o baie de apă termoreglabilă. Agitarea s-a asigurat manual (intermitent).

Modul de lucru: se măsoară prin tasare la volum constant într-un cilindru gradat o cantitate de copolimer stiren-DVB clormetilat (de regulă 100 ml), se scurge excesul de metanol și se transvazează în autoclavă utilizând o parte din soluția de amină necesară aminării. Se introduce în autoclavă restul de soluție, se închide etanș prin strângerea guruburilor și se plasează pe baia de apă, unde se aduce la temperatura de regim. După scurgerea timpului de reacție autoclava se răcește până când manometrul nu mai indică presiune interioară, se deschide, anionitul se scoate cantitativ (utilizând la nevoie apă), se spală cu apă până la îndepărtarea excesului de metilamină și se măsoară într-un cilindru gradat prin tasare la volum constant, sub apă. Produsul finit astfel obținut se supune în continuare operațiilor de analiză și caracterizare.

3.2.8. Sinteza anioniților slab bazici prin acțiunea dimetilformamidei și a hidroxidului de sodiu asupra copolimerilor stiren-DVB clormetilați.

Instalația de laborator: aceeași ca la 3.2.7.

Modul de lucru: se măsoară prin tasare la volum constant într-un cilindru gradat o cantitate de copolimer stiren-DVB clormetilat (de regulă 100 ml), se scurge excesul de metanol și se transvazează produsul solid în autoclavă, utilizând în acest scop o parte din necesarul total de dimetilformamidă, cealaltă parte adăugându-se apoi la conținutul autoclavei. Se lasă timp de o oră la temperatura camerei, se adaugă cantitatea necesară de soluție NaOH (20 %), se închide autoclava etanș prin strângerea șuruburilor și se plasează pe baia de apă, aducându-se sistemul la temperatura de regim. După scurgerea timpului de reacție autoclava se răcește și se procedează în continuare ca la 3.2.7.

3.2.9. Sinteza 1,3 bis(dimetilamino)-propanolului(2).

S-a adaptat o metodă descrisă în literatură pentru 1,3 bis(diizopropilamino)-propanol(2)⁵⁵¹.

Instalația de laborator: balon de reacție de 1,5 l prevăzut cu agitator, termometru de control și pîlnie de picurare, plasat pe o baie de încălzire-răcire; pîlnie de separare pentru extracția cu eter; aparat de distilare Rotavapor (Büchi-Elveția) pentru recuperarea eterului; instalație de distilare sub vid pentru prelucrarea finală a produsului.

Modul de lucru: în balonul de reacție se introduc 1325 ml (1179 g soluție apoasă de dimetilamină 45 % (conținând 11,8 moli DMA) răcită în prealabil la -15°C . Se pornește agitarea și sub răcire (apă cu gheață) se introduc încet (în 45 minute) 231 ml (272,75 g, 2,95 moli) epiclorhidrină (raport molar dimetilamină:epiclorhidrină = 4:1). Temperatura crește în cursul acestei operații la cca. 30°C . Se agită în continuare încă 3 ore la această temperatură și se lasă pînă a doua zi la temperatura camerei. Se adaugă 1 mol NaOH rotulis, se montează pe balon un refrigerent descendent răcit cu ajutorul unui criostat și se începe încălzirea în vederea îndepărtării excesului de dimetilamină prin distilare. În cursul distilării temperatura amestecului de reacție se mărește progresiv pînă la 98°C , cînd dimetilamina nereacționată a părăsit sistemul aproape integral. Se răcește la 20°C , se împarte soluția în trei părți egale și se extrage fiecare de trei ori cu cîte 400 ml eter. Extractele eterice se unesc, se uscă cu Na_2SO_4 anh. și se supun recuperării eterului prin distilare în Rotavapor. Produsul de reacție brut (415 ml) se distilă sub vid, obținându-se ca produs finit 390 ml distilat în intervalul de distilare $81-83^{\circ}\text{C}$ la presiunea remanentă de 20 mm col. Hg. Concentrația produsului (titrare potențio

metrică) 98,6 %; apă (K.Fischer) 0,9 %; $d_4^{20} = 0,88$; $n_D^{20} = 1,4420$; analiză elementară: C 57,7 %; H 12,5 %; N 19,1 % (calculat: C 57,7 %; H 12,4 %; N 19,2 % -randament față de epiclorhidrină: 79 %.

Literatură: $n_D^{20} = 1,4428$ ⁵⁵²; $1,4414$ ⁵⁵³; p.f.₂₃ = 84°C⁵⁵²; p.f.₁₇ = 78-80°C⁵⁵³.

3.2.10. Reacția copolimerilor stiren-DVB clormetilați cu alcoxizii dimetilaminoetanolului și 1,3bis(dimetilamino)propanolului(2).

Instalația de laborator: balon de reacție de 2,5 l prevăzut cu agitator, termometru de control și refrigerent de reflux plasat pe o baie de încălzire cu glicerină, termoreglabilă; coloană de sticlă cu frită pentru spălarea fială a produselor.

Modul de lucru: în balonul de reacție se introduc 750 ml toluen și 3 moli aminoalcool, se pornește agitarea și încălzirea, aducându-se sistemul la 80°C. Sub agitare se introduce în porții mici, în decurs de 3 ore, 3 moli sodiu metalic tăiat proaspăt. După introducerea întregii cantități de sodiu se menține aceeași temperatură pînă la reacția sa completă, balonul conținând în final o soluție limpede, slab gălbuie de alcoxid al aminoalcoolului în toluen. Se reduce temperatura la 50°C și se introduce cu atenție, în porții mici (cu o spatulă) copolimerul clormetilat, uscat în prealabil și umflat în toluen timp de 24 ore (excesul de toluen fiind îndepărtat prin filtrare). După introducerea întregii cantități de derivat clormetilat se ridică temperatura la 90°C, unde se menține timp de 2 ore. Se răcește la cca. 40°C, se separă anionitul prin filtrare și se introduce în coloana de spălare unde se îndepărtează excesul de toluen prîn spălare cu metanol (pînă cînd efluentul coloanei rămîne limpede la diluare cu apă). Produsul se spală în continuare cu un amestec apă-metanol (1/1), iar în final cu apă, putînd trece la analiză și caracterizare.

Observație: după introducerea sodiului metalic în soluția de aminoalcool în toluen nu se va reduce temperatura sub 50°C, existînd pericolul gelifierii masei de reacție datorită solubilității relativ reduse a alcoxizilor în toluen. Din acest motiv nu este recomandabilă nici întreruperea sintezei înainte de faza finală.

3.3. Metode de analiză și caracterizare.

3.3.1. Determinarea conținutului de clor din copolimerii stiren-DVB clormetilați.

Principiul metodei (după Schoninger): arderea copolimerului clormetilat în atmosferă de oxigen, absorbția gazelor de ardere în apă, precipitarea ionilor Cl^- cu AgNO_3 și retitrarea excesului de AgNO_3 .

Modul de lucru: într-un pahar Erlenmayer de 1000 ml cu dop rodat se introduc 100 ml apă distilată, 15 picături apă oxigenată 30 % și se barbotează oxigen timp de 1 minut. Se cântăresc cca. 0,1 g copolimer clormetilat uscat (conform 3.2.3. observația 5) cu o precizie de 0,0002 g într-un coșuleț de hîrtie de filtru care se așează pe o pînză de platină, introducîndu-se apoi în coșul de sticlă prins cu o tijă de dopul rodat al paharului. Se aprinde hîrtia de filtru, se introduce coșul repede în pahar și se închide etanș dopul rodat. În timpul arderii probei paharul se agită ușor, circular, în așa fel ca lichidul de pe fund să nu atingă coșul de sticlă. După arderea completă a probei se lasă în repaos 30 minute pentru absorbția completă a gazelor, se deschide apoi paharul, se spală pereții cu piseta, se fierbe 5 minute, se adaugă 3 ml HNO_3 2 n, se fierbe încă 2 minute, apoi se lasă să se răcească. Se adaugă 15 ml AgNO_3 0,1 n, 2-3 picături alcool izo-amilic (pentru coagularea precipitatului), se introduce indicatorul (2 ml alaun feri-amoniacal 40 %) și se titrează excesul de AgNO_3 cu KSCN 0,1 n pînă la viraj roșu-brun persistent.

Calcul:

$$\% \text{ Cl} = \frac{(15 \cdot f - n \cdot f')}{g} \cdot 0,3546 \quad , \text{unde}$$

$15 \cdot f$ = ml soluție AgNO_3 x factorul soluției

$n \cdot f'$ = ml soluție KSCN utilizată la titrare x factorul soluției

g = cantitatea de copolimer clormetilat supusă arderii, în grame

0,3546 = grame clor corespunzătoare la 1 ml AgNO_3 0,1 n.

3.3.2. Determinarea coeficienților de umflare în toluen ai copolimerilor stiren-DVB clormetilați.

Se cântăresc 5 g copolimer clormetilat uscat (pregătit conform 3.2.3., observația 5) cu o precizie de 0,1 g, se introduc într-un cilindru gradat de 25 ml și se determină volumul prin tasare (V_1). Se introduce în cilindru toluen pînă la nivelul de 25 ml, se îndepărtează eventualele bule de aer prin agitare cu o sîrmă curată și se lasă 24 ore la 20°C, după care se măsoară din nou volumul copolimerului (V_2).

Calcul:

$$\text{Coeficient de umflare} = \frac{V_2}{5} \text{ cm}^3/\text{g}$$

sau

$$\text{Coeficient de umflare} = \frac{V_2}{V_1} \text{ cm}^3/\text{cm}^3.$$

Dintre cele două forme de exprimare de mai sus cea de-a doua are o valoare informativă mai mare, reprezentând direct o variație de volum reală, neinfluențată de cantitatea de copolimer de bază existentă în cele 5 g ale probei (care diferă în funcție de conținutul de clor al produsului clormetilat). Din acest motiv prima formă (cm^3/g) are valoare sugestivă doar pentru compararea unor probe clormetilate având conținut de clor identic sau apropiat.

3.3.3. Determinarea caracteristicilor fizico-chimice și funcționale ale anioniților.

Determinarea caracteristicilor fizico-chimice și funcționale ale anioniților, făcând parte din metodologia de rutină a caracterizării ioniziților în general, s-a efectuat prin metode unitare, standardizate (STAS 9476/74 - modul de pregătire a probelor și STAS 9475/74, fasciculele 1-10 - metode de analiză).

4. CONCLUZII

Abordând studiul sintezei anioniților slab bazici și a intermediarilor respectivi, lucrarea și-a propus elucidarea unor aspecte insuficient de clare sau contradictorii, urmărind să contribuie în același timp cu unele noutăți în acest domeniu. Rezultatele obținute pot fi sintetizate în următoarele concluzii:

1. S-a studiat obținerea monoclordimetileterului (CME) prin varianta Henry-Littersheid, pornind de la materii prime cu conținut variabil de apă, depistându-se cauza randamentelor relativ scăzute în halogenoeter. Aceasta rezidă în dizolvarea parțială a halogenoeterului format în stratul apos rezultat ca produs secundar.

2. În vederea măririi randamentului de obținere a CME s-a propus recuperarea CME dizolvat în stratul apos prin distilare, soluție ce s-a aplicat cu bune rezultate și la scară industrială, unde a condus la reducerea sensibilă a consumurilor specifice.

Cu toate avantajele sale, la aplicarea acestei soluții de recuperare trebuie avută în vedere acțiunea corozivă deosebit de intensă în vederea alegerii corespunzătoare a utilajelor.

3. Prin intermediul analizei gaz-cromatografice și a RMP s-a pus în evidență faptul că în cazul obținerii CME prin varianta Henry-Littersheid nu poate fi evitată complet prezența 1,2-diclordimetileterului în produsul principal de reacție.

4. S-a determinat variația densității CME cu concentrația (impuritate principală - metilal) și cu temperatura, propunându-se determinarea concentrației CME pe această bază ca metodă operativă la scară industrială în locul cromatografiei gazoase.

5. S-a studiat acțiunea acidului sulfuric concentrat asupra CME, constatându-se transformarea sa parțială în 1,2-diclordimetileter (BCME). Măsură acestei transformări este funcție de concentrația acidului sulfuric din amestec. S-a propus un mecanism al acestei transformări care constă într-o succesiune de reacții de echilibru.

Problema prezintă interes în vederea utilizării potențiale a acidului sulfuric drept catalizator la clormetilarea copolimerilor stiren-

6.S-a propus și brevetat un procedeu continuu de obținere a CME³ prin varianta Henry-Littersheid, avînd ca utilaj principal o singură coloană atît pentru generarea HCl gaz (din soluții apoase de HCl, cu ajutorul soluțiilor de CaCl₂, care se recirculă după reconcentrare), cît și pentru sinteza CME și recuperarea se din soluția apoasă de HCl rezultată ca produs secundar. Procedeul, aplicat cu bune rezultate la scară de laborator, nu a fost aplicat la scară industrială din lipsa unor utilaje rezistente la acțiunea corozivă deosebit de intensă a fluidelor din proces în condițiile respective de lucru.

7.S-a studiat reacția de clormetilare cu CME a copolimerilor stiren-DVB sub acțiunea catalitică a următorilor acizi Lewis: SnCl₄, FeCl₃, AlCl₃, ZnCl₂.

Prin varierea condițiilor de reacție s-au determinat parametrii optimi (timp de reacție, temperatură, cantitate de catalizator) pentru fiecare din catalizatorii utilizați.

8.S-a determinat efectul excesului de CME, al prezenței unui agent inert (1,2-diclorețan) și al prezenței apei asupra desfășurării clormetilării copolimerilor stiren-DVB cu CME și catalizatori acizi Lewis.

În prezența unui exces de CME reacția are ordinul 0 față de acesta, decurgînd pseudo-unimolecular.

Prezența unui agent de umflare a copolimerilor, inert față de reacție, nu influențează viteza de reacție atîta timp cît excesul de CME rămîne asigurat.

Apa (respectiv soluția apoasă de HCl) are un efect perturbant asupra reacției, dezactivînd catalizatorul.

9.S-a studiat efectul gradului de reticulare și al porozității copolimerilor asupra cineticii reacției de clormetilare cu CME și catalizatori acizi Lewis. Viteza de reacție variază invers proporțional cu gradul de reticulare și direct proporțional cu porozitatea copolimerilor.

10. Pe baza rezultatelor obținute catalizatorul optim poate fi considerat SnCl₄. Rezultate apropiate se pot obține și cu ZnCl₂. Utilizarea FeCl₃ implică luarea unor precauțiuni deosebite datorită faptului că în acest caz este favorizată formarea unor reticulări suplimentare prin punți -CH₂-. Cu toate acestea s-au stabilit condițiile în care FeCl₃ poate fi utilizat drept catalizator la clormetilarea copolimerilor stiren-DVB macroporoși, fără ca proprietățile fizico-chimice și funcționale ale anioniților să fie influențate negativ. În acest sens s-a pus la punct și brevetat un procedeu de clormetilare¹⁰ ce recomandă utilizarea combinată a FeCl₃ și ZnCl₂, apelînd la acțiunea sinergetică constatată pentru acest amestec de catalizatori.

Utilizarea AlCl_3 nu este recomandabilă datorită ușurinței cu care hidrolizează, precum și datorită faptului că pentru atingerea unor grade de clormetilare avansate sînt necesare cantități mari, depășind chiar 1 parte greutate AlCl_3 la 1 parte copolimer.

11. S-a cercetat posibilitatea reutilizării excesului de CME din soluțiile reziduale de la clormetilare, punîndu-se la punct un procedeu original care permite recuperarea sa avansată și reintroducerea în fluxul tehnologic. Procedeu a fost brevetat¹⁷ și aplicat la scară industrială, contribuind la creșterea capacității de producție și la reducerea consumurilor specifice și a poluării mediului, avînd în primul an de aplicare o eficiență economică post-calculată de 6,8 milioane lei.

12. S-a studiat clormetilarea copolimerilor stiren-DVB gel cu CME și catalizator H_2SO_4 98 %, determinîndu-se condițiile optime de reacție. Utilizînd drept catalizator amestecuri $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeCl}_3$ s-a constatat un efect sinergetic deosebit de puternic, permițînd atingerea unor grade de clormetilare avansate (pînă la 1 grupare $-\text{CH}_2\text{Cl}$ per nucleu aromatic) chiar și în cazul copolimerilor gel cu reticulare normală (7-8 % DVB).

13. Clormetilarea copolimerilor stiren-DVB gel cu CME și catalizator H_2SO_4 sau $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeCl}_3$ este însoțită de o puternică reticulare suplimentară a rețelei macromoleculare, reticulare ce poate fi în unele condiții atât de avansată încît să împiedece accesul moleculelor de metilamină la grupările reactive în cursul reacției de aminare, neputîndu-se obține anioniți cu capacități de schimb ionic acceptabile în ciuda gradului de clormetilare avansat.

Comparativ cu ceilalți catalizatori testați (de tip acid Lewis), acidul sulfuric (singur sau în amestec cu clorura ferică) manifestă acțiunea reticulantă cea mai intensă, utilizarea sa fiind indicată din acest motiv în special în cazul obținerii anioniților izoporoși.

14. S-a determinat cantitativ, printr-o metodă indirectă, reticularea suplimentară produsă la clormetilarea cu CME și catalizator H_2SO_4 a copolimerilor stiren-DVB gel cu diferite grade de reticulare. Reticularea prin punți $-\text{CH}_2-$ crește cu creșterea temperaturii de reacție și a gradului de reticulare inițială a copolimerilor.

15. Mecanismul clormetilării cu CME și catalizator H_2SO_4 98 % implică formarea intermediară a ECME în cantitate direct proporțională cu adaosul de H_2SO_4 .

16. S-a studiat clormetilarea copolimerilor stiren-DVB macroporos cu acid clorsulfonic, metanol și formaldehidă, determinîndu-se condițiile optime de reacție. Acestea sînt: raport molar copolimer/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}/\text{HSO}_3\text{Cl}/\text{FeCl}_3 = 1/3/3/3/0,085$; temperatură 40°C ; timp de reacție 5 ore; 8-16 % apă și

soluția metanolică de formaldehidă. Prezența apei în limitele menționate este necesară în vederea reducerii la minim a eventualelor reticulări suplimentare, ea avînd rolul de a păstra concentrația acidului sulfuric din amestec între limita minimă, sub care activitatea catalitică se reduce și limita maximă, peste care se manifestă sensibil și activitatea reticulantă.

Respectînd condițiile optime de reacție, prin această variantă de clormetilare se obțin (în cazul copolimerilor macroporoși) grade de clormetilare avansate, reticularea suplimentară situîndu-se sub limita de la care ar putea influența negativ caracteristicile produselor.

Această metodă de clormetilare nu implică obținerea prealabilă a CME, cu toate dezavantajele ei și nu necesită cantități apreciable de catalizatori de tip acid Lewis.

Pe baza rezultatelor obținute se poate afirma că varianta de clormetilare a copolimerilor stiren-DVB cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic prezintă numeroase avantaje tehnico-economice, aplicarea ei la fabricarea industrială a anioniților ducînd la simplificarea instalației, creșterea gradului de siguranță în exploatare, ușurarea operațiilor de întreținere, reducerea poluării mediului, îmbunătățirea condițiilor de muncă și micșorarea sensibilă a cheltuielilor materiale de producție, deci și a prețului de cost.

17. Mecanismul clormetilării cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic este similar celei cu CME și catalizator H_2SO_4 , în ambele cazuri apărînd intermediar ECME în cantitate direct proporțională cu concentrația acidului sulfuric din masa de reacție.

Faptul că reticularea suplimentară în cazul clormetilării prin această variantă poate fi redusă la un minim prin reglarea corespunzătoare a concentrației acidului sulfuric din masa de reacție sugerează posibilitatea ca această reacție secundară să poată fi redusă și în cazul clormetilării cu CME și catalizator H_2SO_4 prin reducerea concentrației acestuia de la 98 % la 75-85 %. Cercetările în această direcție nu au fost continuate, calea rămînd deschisă unor eventuale investigații viitoare.

18. Modelarea macrocinetică a clormetilării copolimerilor macroporoși cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic a evidențiat rolul fenomenelor de difuziune în desfășurarea reacției. Viteza procesului global este determinată de cinetica chimică doar într-o primă fază a reacției, a cărei durată variază în funcție de temperatura de reacție (cca. 15 minute la $45^{\circ}C$, 30 minute la $35^{\circ}C$ și 60 minute la $25^{\circ}C$), extinzîndu-se pînă la stingerea unui grad de clormetilare de cca. 35 %, după care viteza efectivă de clormetilare se reduce datorită intervenției procesului de difuziune a reactantului în faza solidă.

Utilizând datele cinetice experimentale, pentru această perioadă inițială s-au calculat valorile constantei de viteză a reacției de clormetilare la trei temperaturi diferite, iar din acestea s-a determinat valoarea energiei de activare pe baza ecuației lui Arrhenius.

Din compararea constantelor de viteză și a energiei de activare astfel determinate cu cele comunicate în literatură pentru clormetilarea copolimerilor stiren-DVB cu CME și catalizatori de tip acid Lewis rezultă că clormetilarea cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic (în prezența unor mici cantități de FeCl_3) este mai energică, FeCl_3 și H_2SO_4 existenți în sistem manifestând o acțiune catalitică sinergetică.

19. După scurgerea perioadei cinetice inițiale, clormetilarea cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic este influențată de difuziunea reactantului lichid în interiorul granulelor de copolimer, datele cinetice experimentale corespunzând modelului cu miez nereacționat în varianta în care viteza procesului global este determinată de difuziunea reactantului lichid prin crusta de copolimer clormetilat. Pe baza acestui model, utilizând datele cinetice experimentale, s-au determinat valorile coeficientului de difuziune a reactantului în interiorul granulei de copolimer la trei temperaturi de reacție și pentru două granulații diferite. Valorile coeficientului de difuziune variază direct proporțional cu temperatura și sînt practic independente de dimensiunile particulelor de copolimer.

20. Avînd la bază o nouă metodă de sinteză a CME comunicată relativ recent, s-a studiat clormetilarea copolimerilor stiren-DVB cu clorură de acetyl și metilal (CME produs "in situ"), catalizată de SnCl_4 , care constituie o metodă de clormetilare încă nementionată în literatură.

Investigații prin gaz-cromatografie și RMP au evidențiat faptul că transformarea clorurii de acetyl și a metilalului (raport molar 1/1,01 în CME (și acetat de metil) în prezența unor mici cantități de metanol (conținut de obicei de metilal ca impuritate) are loc cu un randament mare, constatîndu-se și absența totală a BCME din sistem (a cărui prezență nu poate fi evitată complet în cazul obținerii CME prin metoda Henry-Littersheid).

Clormetilarea copolimerilor stiren-DVB prin această variantă are loc doar pînă la un grad de transformare mediu (cca. 0,4), cu mult inferior celui atins prin cele două variante studiate anterior. Cauza acestor rezultate diferite nu o poate constitui decît prezența acetatului de metil (în raportul molar 1/1 față de CME), care reduce conversia.

21. Reticularea suplimentară a copolimerilor stiren-DVB în cursul clormetilării este variabilă, depinzînd de tipul de copolimer, de varianta de clormetilare și de condițiile de reacție concrete.

In cazul clormetilării cu CME și catalizatori acizi Lewis reticula
rea

suplimentară crește în funcție de natura catalizatorului în ordinea: $\text{SnCl}_4 \approx \text{ZnCl}_2 < \text{AlCl}_3 \ll \text{FeCl}_3$.

În cazul clormetilării cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic reticularea suplimentară variază în limite largi, în funcție de concentrația acidului sulfuric din masa de reacție și în funcție de temperatura de clormetilare. Reglând această concentrație la valoarea optimă (de ex. prin introducerea unei cantități controlate de apă în soluția metanolică de formaldehidă inițială) și utilizând o temperatură de reacție de 40°C , reticulările suplimentare se pot reduce la nivelul celor produse în timpul clormetilării cu CME și catalizator AlCl_3 , fără ca gradul de clormetilare să fie redus sensibil. Acest fapt constituie un argument suplimentar în favoarea aplicării acestei variante de clormetilare, care prezintă și numeroase alte avantaje tehnico-economice.

22. Clormetilarea copolimerilor stiren-DVB macroporoși are ca efect o ușoară mărire a volumului total al porilor (cu max. 10 %), precum și o ușoară modificare a distribuției volumului porilor în funcție de rază.

Diferențele existente între probele clormetilate prin diferite variante sau în condiții de lucru diferite sînt cu totul nesemnificative din punct de vedere al porozității.

23. Spectroscopia de vibrație- rotație (în domeniul $650-4000\text{ cm}^{-1}$) permite evidențierea principalelor transformări ale copolimerilor în timpul clormetilării. Spectrele IR permit determinarea semicantitativă a conținutului de clor din produsele clormetilate, determinarea exactă a acestuia fiind posibilă însă doar prin analiză chimică. Modificarea variantei de clormetilare sau a condițiilor de lucru nu se reflectă în general în spectrele IR ale produselor, indicînd faptul că rezultatul final al transformării este același în toate cazurile. Excepție o constituie copolimerul clormetilat în condiții energice (CME și catalizator FeCl_3) care are un grad de clormetilare supraunitar (mai mult de o grupare $-\text{CH}_2\text{Cl}$ /nucleu aromatic) în spectrul cărora se remarcă prezența suplimentară a două benzi de absorbție: la 1100 cm^{-1} ($\nu\text{ C-O-C}$, grupare eterică) și la 1700 cm^{-1} ($\nu\text{ C=O}$, grupare carbonilică).

Reticularea suplimentară a copolimerilor în cursul clormetilării nu se poate determina cantitativ pe baza spectrelor IR, ea avînd ca efect o aplatizare generală a benzilor datorită fenomenului de dispersare a distenției în probă, cauzată de măcinarea insuficientă a probei înainte de pastilare (datorită rezistenței mecanice mărite). Această deplasare a spectrului spre regiunea inferioară a ordonatei poate fi înlăturată prin prelingirea timpului de măcinare sau prin atenuarea corespunzătoare a fascicolului de referință.

24. S-au efectuat investigații prin analiză termogravimetrică și

analiză termică diferențială în domeniul de temperatură 20-1000°C asupra copolimerilor stiren-DVB înainte și după clormetilare. Produsele clormetilate au o stabilitate termică superioară copolimerului inițial, acesta din urmă descompunându-se total prin depolimerizare până la 650°C. Produsele clormetilate mai lasă un reziduu de cca. 35 % la 1000°C.

Pe baza curbelor TG nu se poate face o distincție netă (nici măcar calitativă) între copolimerii clormetilați în diferite condiții de reacție și în cazul cărora reticulările suplimentare variază în limite largi

25. Aminarea copolimerilor stiren-DVB clormetilați cu etilendiamină conduce la anioniți slab bazici conținând grupări aminice primare, secundare și terțiare. Capacitatea totală de schimb ionic a acestor produse este sensibil mai redusă decât cea teoretică, corespunzătoare situației în care fiecare grupare $-CH_2Cl$ reacționează cu câte o moleculă de etilendiamină, ceea ce dovedește că și în acest caz reacția principală este urmată de reacții secundare de alchilare a grupărilor aminice, conducând la reticularea suplimentară a produselor. Datorită acesteia stabilitatea osmotică a produselor de acest tip este relativ redusă.

Efectuând aminarea cu soluții de etilendiamină în dimetilformamidă, metilal, metanol și apă s-a constatat că eficiența solvenților scade în ordinea de mai sus, în special datorită afinității diferite a rețelei macromoleculare clormetilate pentru acești solvenți. Temperatura are o influență relativ redusă asupra desfășurării reacției (în domeniul 20-60°C datorită reactivității deosebite a atomilor de clor legați de atomii de carbon din poziția benzilică).

26. Aminarea copolimerilor stiren-DVB clormetilați cu dimetilamină conduce la anioniți preponderent slab bazici conținând grupări aminice terțiare și grupări cuaternare de amoniu. Formarea acestora din urmă nu poate fi evitată complet, stabilindu-se însă condițiile de reacție în care ponderea grupărilor puternic bazice nu depășește 6 % din totalul grupărilor funcționale. Imposibilitatea evitării complete a formării grupărilor cuaternare de amoniu are la bază condițiile sterice particulare, respectiv caracterul heterogen al reacției.

Anioniții obținuți în condițiile optime au caracteristici funcționale apropiate de cele ale unor produse similare străine de vîrf (ex. Amberlite IRA-93, Dowex MWA-1, Lewatit MP-62, Duolite A 368 PR), putîndu-le substitui cu succes în cele mai pretențioase instalații de demineralizare a apei, inclusiv în centralele electrice de mare putere.

Produsele obținute au fost studiate atât prin metodele de analiză și caracterizare specifice schimbătorilor de ioni, cât și prin spectroscopie IR, grupările $-N(CH_3)_2$ fiind puse în evidență cel mai clar prin benzile de absorbție din domeniul caracteristic vibrațiilor $\nu C-H$.

27. Utilizând metoda Williamson de obținere a eterilor s-au sintetizat anioniți slab bazici macroporoși conținând grupări amino-eterice prin reacția copolimerilor stiren-DVB clormetilați cu alcozii dimetil aminoetanolului și 1,3bis(dimetilamino)propanolului(2), anioniți ce constituie un sortiment nou, nementionat încă în literatura de specialitate

Nici aceste produse nu sînt practic monofuncționale, ele conțin și grupări cuaternare de amoniu formate în urma reacției alcoxizilor la atomul de azot. Determinările de capacitate și spectrele de absorbție IR au dovedit că preponderentă este însă formarea legăturilor C-O-C. Proporția grupărilor cuaternare de amoniu nu a putut fi redusă sub 15 % din totalul grupărilor funcționale pentru cazul aloxidului dimetileminoetanolului, respectiv sub 27 % pentru cel al 1,3bis(dimetilamino)propanolului

Datorită reacției unor molecule de alcozi ai aminoalcoolilor c mai mult decît o singură grupare clormetilică (atît la atomul de azot, cît și la cel de oxigen) valoarea capacității totale de schimb ionic este sensibil mai redusă decît cea teoretică.

Rezultatele relativ modeste obținute prin metoda Williamson în acest caz concret se datoresc în primul rînd caracterului heterogen al sistemului de reacție: pe de o parte accesul moleculelor de aloxid la grupările clormetilice este dictat de difuziunea lor în faza solidă, iar pe de altă parte formarea NaCl (insolubilă în condițiile de reacție) în interiorul granulelor împiedecă și mai mult difuziunea reactantului.

X

X X

O parte din rezultatele prezentei lucrări au stat la baza a cinci brevete de invenție^{3,10,16,17,21}, cele aplicate deja la scară industrială totalizînd o eficiență economică postcalculată de peste 7 milioane lei/

5. ANEXĂ

Principalele firme producătoare de rășini schimbătoare de ioni și denumirile comerciale ale produselor.

Tara	Firma	Denumirea comercială
R.D.Germană	VEB Chemiekombinat Bitterfeld (Wolfen)	Wofatit
R.S.Cehoslovacă	C.Ch.Usti nad Labem	Ostion
R.P.Ungară	Nitrokemia	Varion
URSS	C.Ch.Cerkassî C.Ch.Kemerovo	KU,KB,AN,AV,etc.
R.S.România	C.Ch.Victoria	Vionit
SUA	Rohm & Haas Co.	Amberlite,Amberlist
SUA	Dow Chemical Co.	Dowex (Retardion ^{a)})
SUA	Chemical Process Co.	Duolite
SUA	Diamond Alkali Co.	Duolite
SUA	Ionac Chemical Co.	Ionac
SUA	Bio-Rad Laboratories	Bio-Rad
R.F.Germania	Permutit A.G.(Berlin)	Permutit
R.F.Germania	Bayer	Lewatit
Franța	Dia-Prosim	Duolite (Allasion ^{a)})
Italia	Montedison	Kastel
Italia	Resin d'ion	Relite
Italia	Selexion	Selec
Olanda	Imacti	Imac (Asmit,Dusarit ^{a)})
Anglia	Zerolit Ltd- Permutit Ltd.	Zerolit

^{a)} Denumiri vechi.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Kunin, "Ion Exchange Resins", Second Ed., Wiley, New York, 1958, p. 75
2. G. Schwachula, Acta Polymerica, 10, 727 (1979)
3. D. V. Pascu, L. Sava, I. Gross, M. Farcaș, V. Crăciun, Brevet RSR 67.136 (1974)
4. D. V. Pascu, V. Crăciun, Brevet RSR 69.668 (1976)
5. S. Maxim, S. Drăgan, M. Nichifor, A. Carpov, H. Knall, D. V. Pascu, I. Petrariu, Brevet RSR 66.372 (1976)
6. S. Maxim, S. Drăgan, M. Nichifor, A. Carpov, D. V. Pascu, I. Gross, I. Petrariu, Brevet RSR 69.552 (1976)
7. G. Mocanu, E. Dumitru, A. Carpov, S. Maxim, I. Gross, D. V. Pascu, Brevet RSR 70.521 (1977)
8. V. Crăciun, D. V. Pascu, H. Knall, Brevet RSR 69.756 (1977)
9. V. Crăciun, D. V. Pascu, V. Văcăriu, Brevet RSR 69.757 (1977)
10. D. V. Pascu, V. Crăciun, M. Constantinescu, E. Moldovan, Brevet RSR 71.863 (1977)
11. Crăciun V., D. V. Pascu, M. Constantinescu, I. Florea, E. Moldovan, Brevet RSR 70.881 (1977)
12. A. M. Dăuceanu-Lupescu, D. V. Pascu, A. A. Rujan, Brevet RSR 77.139 (1980)
13. G. Mocanu, S. Maxim, A. Carpov, D. V. Pascu, Brevet RSR 75.658 (1979)
14. D. V. Pascu, V. Crăciun, Brevet RSR 76.032 (1979)
15. D. V. Pascu, V. Crăciun, T. Covaliu, D. Florea, H. Kolck, Brevet RSR 76.030 (1979)
16. D. V. Pascu, Gh. Ostrogovich, R. Bacaloglu, V. Crăciun, Brevet RSR 79.186 (1980)
17. D. V. Pascu, V. Crăciun, A. Antal, Brevet RSR 79.140 (1980)
18. D. V. Pascu, V. Crăciun, I. Stermin, Brevet RSR 81.228 (1980)
19. G. Csomontany, M. Mihăilescu, D. Goidea, D. V. Pascu, L. Costea, Brevet RSR 81.031 (1980)
20. G. Csomontany, C. Dașoveanu, D. Goidea, D. V. Pascu, I. Trăistaru, Brevet RSR

81.032 (1980)

21. D.V. Pascu, V. Crăciun, A. Antal, Dosar OSIM 107.092 (31.03.1982)
22. D.V. Pascu, Dosar OSIM 108.427 (12.08.1982)
23. D. Miller, Power, 99, 73 (1955)
24. R. Kunin, "Ion Exchange Resins", Second Ed., Wiley, New York, 1958, p.1 și urm.
25. J.T. Way, J. Roy. Agr. Soc. Engl., 11, 313 (1850); 13, 123 (1852); cit. în 24
26. J. van Liebig, Am. Chem. Pharm., 94, 373 (1855); cit. în 24
27. H.S. Thompson, J. Roy. Agr. Soc. Engl., 11, 69 (1850); cit. în 24
28. R. Griessbach, "Austauschadsorbentien in Theorie und Praxis", Akademie-verlag, Berlin, 1957, p.1.
29. J.T. Way, J. Roy. Agr. Soc. Engl., 15, 313 (1854); cit. în 24
30. H.E. Patten, W.G. Waggeman, U.S. Dept. Agr. Bur. Soils Bull, 1908, 52
31. L. Weisz, "Der Kationenaustausch an Permutiten und seine Formulierung", Disertație, Budapesta, 1932; cit. în 24.
32. A. Frank, Landwirtsch. Vers.-Sta., 8, 45 (1866); cit. în 24
33. F. Sestini, Landwirtsch. Vers.-Sta., 16, 409 (1873); cit. în 24
34. E. Eichorn, Landwirtsch. Jahrb., 4, 1 (1875); cit. în 24
35. E. Lemberg, Z. deut. geol. Ges., 22, 335 (1870); cit. în 24
36. E. Lemberg, Z. deut. geol. Ges., 28, 519 (1876); cit. în 24
37. R. Gans, Jahrb. preuss. geol. Landesanstalt, 26, 179 (1905); C.A. 2, 3216 (1908)
38. R. Gans, Brevet german DRP 197.111 (1906); Brevet SUA 914.405 (1909), C.A. 3, 1447 (1909); Brevet SUA 943.535 (1909), C.A. 4, 651 (1910); Brevet SUA 1.131.503 (1915), C.A. 9, 1083 (1915); Brevet SUA 1.140.262 (1915), C.A. 9, 1814 (1915)
39. R. Gans, Centr. Mineral. Geol., 22, 728 (1913), C.A. 8, 1076 (1914)
R. Gans, Centr. Zuckerind., 16, 373 (1906), C.A. 2, 1195 (1908)
R. Gans, J. Gasbeleucht., 50, 1026 (1907); J. Soc. Chem. Ind., 1907, 1251, C.A. 2, 681 (1908); Chem. Ind. 32, 197 (1909), C.A. 4, 3267 (1910); Chem. Ind. 33, 48 (1910), C.A. 4, 2962 (1910).
40. G. Wiegner, J. Landw., 60, 111 și 197 (1912), C.A. 6, 2477 și 3304 (1912)
41. G. Wiegner, Kolloid-Z., Special No, 341 (1925), C.A. 19, 3402 (1925)
42. G. Wiegner, J. Landw., 61, 11 (1913), C.A. 7, 2060 (1913)
43. G. Wiegner, J. Soc. Chem. Ind., 50, 65 (1931), C.A. 25, 2347 (1931)

44. G. Wiegner, J. Soc. Chem. Ind., 50, 103 (1931); C.A. 25, 3218 (1931)
45. G. Wiegner, J. Soc. Chem. Ind., 50, 105 (1931); C.A. 25, 3218 (1931)
46. G. Wiegner, Centr. Mineral. Geol., 23, 262 (1914); C.A. 8, 2544 (1914)
47. G. Wiegner, H. Jenny, Kolloid-Z., 42, 268 (1927); C.A. 21, 3795 (1927)
48. G. Wiegner, K. W. Müller, Z. Pflanzenernähr., Dung. u. Bodenk., A 14, 321 (1929);
C.A. 23, 5400 (1929)
49. G. Wiegner, Kolloid-Z., 51, 49 (1930); C.A. 24, 3414 (1930)
G. Wiegner, "Boden und Bodenbildung in kolloidchemischer Betrachtung",
6. Aufl., Dresden, 1930, C.A. 25, 4350 (1931)
G. Wiegner, H. Pallmann, Z. Pflanzenernähr., Dung. u. Bodenk., A 16, 1 (1930);
C.A. 24, 5200 (1930)
50. R. Ganssen, Jahrb. preuss. geol. Landesanstalt, 26, 179 (1908)
51. V. Rothmund, G. Kornfeld, Z. anorg. u. allgem. Chem., 103, 129 (1918)
52. K. K. Gedroiz, "Die Lehre von Adsorptionsvermögen der Boden", Sonderausgabe aus Kolloidchem. Beih., Dresden u. Leipzig, 1931
53. H. J. C. Tendelo, "Hydrophobic Colloids", Nordeman Publ. Co., New York, 1937,
p. 83
54. K. K. Gedroiz, Kolloidchem. Beih., 29, 149 (1929)
55. S. Mattson, J. Agr. Research, 33, 553 (1926)
56. S. Mattson, Soil Sci., 28, 179 (1929)
57. S. Mattson, Soil Sci., 30, 459 (1930)
58. S. Mattson, Soil Sci., 31, 57 (1931)
59. S. Mattson, Soil Sci., 33, 41 (1932)
60. S. Mattson, Ann. Agr. Coll. Sweden, 10, 56 (1942)
61. D. J. Hisink, Trans. Faraday Soc., 20, 551 (1924)
62. R. Griessbach, "Austauschadsorbentien in Theorie und Praxis", Akademie-Verlag, Berlin, 1957, p. 3
63. G. M. Schwab, K. Jockers, Angew. Chem., 50, 546 (1937)
64. G. M. Schwab, D. Dattler, Angew. Chem., 50, 691 (1937) și 51, 709 (1938)
65. G. M. Schwab, A. M. Gosch, Angew. Chem., 52, 666 (1939)
66. W. Rudolf, Brevet britanic 108.773 (1926); C.Z. 1927, II, 2914
67. H. Engel, Brevet britanic 277.082 (1926); C.Z. 1927, II, 3080
68. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 49, 765 (1927)

69. L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S., 16, 123 (1930)
70. W. L. Bragg, "Atomic Structure of Minerals", Cornell University Press, 1937
71. S. B. Hendriks, J. Geol., 50, 276 (1942)
72. R. E. Grimm, J. Geol., 50, 225 (1942)
73. J. E. Gieseking, Soil Sci., 47, 1 (1938)
74. J. Hoffmann, K. Endell, D. Wiñn, Z. angew. Chem., 47, 539 (1934)
75. C. H. Edelman, J. Ch. L. Favejee, Z. Krist., 102, 417 (1940)
76. C. E. Marshall, Z. Krist., 91, 433 (1935)
77. C. E. Marshall, J. Phys. Chem., 48, 67 (1944)
78. C. E. Marshall, Soil Sci., 65, 57 (1948)
79. C. E. Marshall, A. P. Ayres, J. Am. Chem. Soc., 70, 1297 (1948)
80. C. E. Marshall, L. O. Elime, J. Am. Chem. Soc., 70, 1302 (1948)
81. J. Ch. L. Favejee, Z. Krist., 101, 259 (1939)
82. K. Alten, B. Kurmies, Beit. angew. Chem., 31, 401 (1935)
83. R. C. Bacon, J. Phys. Chem., 40, 747 (1936)
84. F. Rautenberg, J. Landwirtsch., 7, 49 (1862); cit. in ref. 24
85. E. Heiden, Landw. Vers.-Stat., 11, 69 (1869); cit. in ref. 24
86. L. Sprengel, Kastners Archiv, 8, 145 (1826); cit. in ref. 24
87. W. Majert, Brevet german DRP 126.670 (1900); C. Z. 1907, I, 1192
88. Ch. A. Halse, Brevet britanic 7.119 (1902);
89. K. Morawe, Brevet german DRP 460.743 (1924); C. Z. 1928, II, 379
90. R. Griessbach, "Austauschadsorbentien in Theorie und Praxis", Akademie-Verlag, Berlin, 1957, p. 5
91. C. H. Winnig, J. W. Williams, J. Am. Chem. Soc., 55, 3560 (1933)
92. B. A. Adams, E. L. Holmes, Brevet britanic 450.308/9 (1934); C. A. 31, 179 (1934); Brevet britanic 553.233 (1943); C. A. 38, 5036 (1944)
93. B. A. Adams, E. L. Holmes, J. Soc. Chem. Ind., T 54, 1 (1935)
94. B. A. Adams, E. L. Holmes, Chem. Age, 38, 117 (1938)
95. H. Staudinger, W. Heuer, Ber. dtsh. chem. Ges., 67, 1164 (1934)
96. H. Staudinger, E. Husemann, Ber. dtsh. chem. Ges., 68, 1618 (1935)
97. H. Staudinger, W. Heuer, E. Husemann, Trans. Faraday Soc., 32, 323 (1936)

98. G.F.D'Alelio, Brevete SUA 2.366.007 și 2.366.008 (1945); C.A. 39, 4418 (1945)
99. G.F.D'Alelio, Brevet SUA 2.593.417 (1952); C.A. 46, 6862 g (1952)
100. C.H.McBurney, Brevet SUA 2.591.573 (1952); C.A. 46, 7364 e (1952)
101. C.H.McBurney, Brevet SUA 2.591.574 (1952); C.A. 46, 7364 g (1952)
102. C.H.McBurney, Brevet SUA 2.613.200 (1952); C.A. 47, 798 d (1953)
103. C.H.McBurney, Brevet SUA 2.629.710 (1953); C.A. 47, 4655 b (1953)
104. K.W.Pepper, H.M.Paisley, M.A.Young, J.Chem.Soc., 1953, 4097
105. W.C.Bauman, R.McKellar, Brevet SUA 2.614.099 (1952); C.A. 47, 2401 c (1952)
106. W.Bauer, H.Lauth, Brevet german DRP 656.134 (1931); Brevet SUA 2.171.760 (1931)
107. K.Tromsdorf, Makromol.Chem., 1, 169 (1948) și 13, 76 (1954)
 J.M.Ckurch, Chem.Eng., 73, 79 (1966)
 H.Hopf, H.Lüssi, P.Gerspacher, E.Hammer, Chem.Ing.Techn., 36, 1085 (1964),
 F.Zähle, K.Hauptke, G.Schwachula, Chem.Techn., 33, 462 (1981)
108. J.M.Abrams, Ind.Eng.Chem., 48, 1469 (1956)
109. J.A.Mikes, J.Polymer Sci., 30, 615 (1958)
110. R.Kunin, E.F.Meitzner, J.A.Olive, S.A.Fischer, N.Frisch, Ind.Eng.Chem. Prod.Res.Dev., 1, 140 (1962)
 J.R.Millar, D.G.Smith, W.E.Marr, T.R.E.Kressman, J.Chem.Soc., 1963, 218
 A.K.Kun, R.Kunin, J.Polymer Sci., 16, 1457 (1967)
111. J.Seidl, J.Malinsky, K.Dusek, W.Heitz, Adv.Polymer Sci., 5, 113 (1967)
 K.Dusek, J.Seidl, J.Malinsky, Coll.Czech.Chem.Commun., 32, 2766 (1967)
 K.Dusek, J.Malinsky, Chem.Prum., 13, 662 (1963) și 16, 219 (1966)
 K.Dusek, J.Polymer Sci., B 3, 209 (1965)
112. J.Seidl, J.Malinsky, J.Hahn, Chem.Listy, 58, 651 (1963)
113. W.L.Sederel, G.J.De Yong, J.Appl.Polymer Sci., 17, 2835 (1973)
 H.Jacobelli, M.Bartholin, A.Guyot, J.Appl.Polymer Sci., 1, 23 (1979) și
Angew.Makromol.Chem., 80, 31 (1979)
114. F.Wolf, H.Lindemann, Plaste u.Kautschuk, 19, 409 (1972)
 B.Kolarz, Chem.stosowana, 19, 71 (1975)
 K.Hauptke, V.Pientka, J.Chromatogr., 102, 117 (1974)
115. T.R.E.Kressman, Effluent and Water Treat.J., 6, 119 (1966)
116. A.Skogseid, Disertație, Norges Tekniske Hogskole, Trondheim, 1946; Brevet norvegian 72.583 (1947); C.A. 42, 1682 (1948)
 A.Skogseid, "Noen Derivater ov Polystyrol", Aas & Wahls, Oslo, 1948

117. C.H. McBurney, Brevet SUA 2.629.710 (1953); C.A. 47, 4655 b (1953)
118. R. Kunin, F. Preuss, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 3, 304 (1964)
119. R. Mock, A. Morris, Brevet SUA 2.840.603 (1958) și Brevet belgian 561.563 (1960); C.Z. 133, 12460 (1962)
120. F. Vernon, Acta Polymerica, 30, 740 (1979)
121. F. Vernon, Chem. and Ind., 1977, 634
122. E.E. Ergojin, V.K. Halikova, B.A. Muhitdinova, B.S. Bazalițkaia, Izv. Akad. Nauk kaz. SSR, Ser. him., 1981, 72
123. R. Hering, "Chelatbildende Ionenaustauscher", Akademie-Verlag, Berlin, 1967
124. R. Hering, Chem. Listy, 73, 710 (1979)
J. Kahovec, Chem. Listy, 75, 398 (1981)
125. K.M. Saldadze, V.D. Koplova, "Komplexo-obrazuiuscie ionitf", Izd. Himia, Moskva, 1980
126. H.G. Cassidy, J. Am. Chem. Soc., 71, 402 (1949)
127. H.G. Cassidy, M. Ezrin, J. Updegraff, J. Am. Chem. Soc., 75, 1615 (1953)
128. H.G. Cassidy, K.A. Kun, "Oxidation-Reduction Polymers (Redox Polymers)", Intersci. Publ., New York, London, Sydney, 1965
129. B.N. Laskorin, N.M. Smirnova, M.N. Gatman, "Ionenaustauschermembranen und ihre Anwendung", Akademie-Verlag, Berlin, 1966
130. N. Cernescu, Anuarul Inst. Geologic al României, 16, 777 (1931)
N. Cernescu, Disertația 661, Eidg. Technische Hochschule, Zürich, 1933
131. V. Mocearov, G. Csomontany, M. Mihăilescu, Brevet RSR 50.479 (1965)
132. G. Csomontany, G. Kalmuțchi, M. Mihăilescu, V. Mocearov, Brevete RSR 51.005 și 51.006 (1965)
133. R. Yunin, "Ion Exchange Resins", Second Ed., Wiley, New York, London, 1958, p. ix
134. I.E. Apeltin, "Ioniții și aplicațiile lor" (l. rusă), Standardghiz., Moskva, 1949
135. R. Griessbach, "Austauschadsorbentien in Theorie und Praxis", Akademie-Verlag, Berlin, 1957
136. F. Nachod, "Ion Exchange", Academic Press, New York, 1949
137. G.V. Austerveil, "L'exchange des ions et les echangeurs", Gauthier-Vill Paris, 1955
138. F. Nachod, J. Schubert, "Ion Exchange Technology", Academic Press, New York, 1957

139. J.A. Kitchener, "Ion Exchange Resins", Methuen, London, 1957
140. E.H. Decker-Poost, H. Corte, F. Helfferich, H. Stach, E. Meier, "Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie", 3. Aufl., Urban & Schwarzenberg, München, 1957, Band 8, p. 787-860
141. J. Mikes, "Toncsereleő gyantak es alkalmazasi technologiajuk", Műszaki Kiado, Budapest, 1958
142. J.E. Salmon, D.K. Hale, "Ion Exchange - A Laboratory Manual", Butterworths, London, 1959
143. R. Kunin, "Ion Exchange Resins", Second Ed., Wiley, New York, 1959
144. F. Helfferich, "Ionenaustauscher", Verlag Chemie, Weinheim, 1959, Band 1
145. K. Saldadze, A.B. Paşkov, V.S. Titov, "Schimbători de ioni macromoleculari" (l. rusă), Goshimizdat, Moskva, 1960
146. R. Kunin, "Elements of Ion Exchange", Reinhold, New York, 1960
147. XXX "Duolite^{Ion} Exchange Manual", Redwood City, 1960
148. T.J. Rabek, "Teoretyczne podstawy polielektrolitow i wymiennaczy jonowych", Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1960
149. T.D. Ionescu, "Schimbători de ioni", Ed. tehnică, Bucureşti, 1961
150. G.H. Osborn, "Synthetic Ion Exchangers", Second Ed., Chapman & Hall, London, 1961
151. D.I. Riabcikov, I.V. Titovici, "Ręgini schimbătoare de ioni şi aplicaşiiile lor" (l. rusă), Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskva, 1962
152. XXX "Anomalien bei Ionenaustauschvorgängen", Akademie-Verlag, Berlin, 1962
153. T.D. Ionescu, "Schimbători de ioni", Ed. 2-a, Ed. tehnică, Bucureşti, 1964
154. K. Dorfner, "Ionenaustauscher", Walter de Gruyter, Berlin, 1964
155. C.B. Amphlett, "Inorganic Ion Exchangers", Elsevier, Amsterdam, London, New York, 1964
156. XXX "Ionenaustauscher und ihre Anwendung", Symposium, Balatonszeplak 1963, Akademiai Kiado, Budapest, 1965
157. B. Tremillon, "Les separations par les resines échangeuses d'ions", Gauthier-Villars, Paris, 1965
158. L. Savidan, "Les resines échangeuses d'ions", Dunod, Paris, 1965
159. J.A. Marinsky (Editor), "Ion Exchange", M. Dekker, New York, 1966 (2 volume)
160. T.J. Rabek, "Polyelektrolyte, Allgemeine Einführung", Akademie-Verlag, Berlin, 1967

161. J. Stamberg, V. Walter, "Entfärbungsharze", Akademie-Verlag, Berlin, 1970
162. XXX "Kunsthartzionenaustauscher"-Plenar- und Diskussionsvorträge des in Leipzig 1968 veranstalteten Symposiums "30 Jahre Kunstharzionenaustauscher", Akademie-Verlag, Berlin, 1970
163. R. Peterson, "Introduction to Ion Exchange", Gunter Heyden Publ., London, 1970
164. C. Placek, "Ion Exchange Resins", Chemical Process Review No. 44, Park Ridge Noyes Data Corporation, 1970
165. R. M. Wheaton, A. H. Seamster, in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Second Ed., Interscience Publ., New York, London, Sydney, 1966, vol. 11, p. 871-899
166. F. Helfferich, "Ion Exchange", Mc Graw Hill, New York, 1962
167. C. Calmon, T. R. E. Pressman (Editors), "Ion Exchangers in Organic and Biochemistry", Interscience Publ., New York, 1957
168. E. E. Ergojin, "Vísokoproniŭaemŭe ionitŭ", Izd. Nauka kaz. SSR, Alma-Ata, 1970
169. V. D. Grebeniuk, A. A. Mezo, "Obessolivanie vodŭi ionitami", Izd. Himia, Moskv 1980
170. R. Kunin, Ind. Eng. Chem., 40, 41 (1948); 41, 55 (1949); 42, 65 (1950); 43, 102 (1951); 44, 79 (1952); 45, 83 (1953); 46, 118 (1954); 47, 565 (1955); 48, 540 (1956); 49, 507 (1957); 50, 438 (1958); 51, 373 (1959); 52, 267 (1960); 53, 495 (1961); 54, 55 (1962); 55, 51 (1963); 56, 53 (1964); 57, 86 (1965); 58, 104 (1966); 59, 95 (1967); 60, 57 (1968) ŭi 61, 38 (1969).
171. M. S. Scrob, "Pregătirea apei", Editura energetică de stat, București, 1954
 XXX "Manualul inginerului termitehnician", Editura tehnică, București, 1961
 L. Stanislavievici, "Probleme actuale ale tratării apei ŭi aburului in instalațiile termoenergetice", Editura tehnică, București, 1969
 R. Vlăduțescu, Revista de chimie, 33, 261 (1982)
172. S. B. Applebaum, "Demineralization by Ion Exchange", Academic Press, New York, San Francisco, London, 1968
173. G. Wieland, "Wasserchemie", 9. Aufl., Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen, 1974
174. N. Gheorghiu, L. Negulescu, "Instalații ŭi procedee moderne de alizentare cu apă a cazanelor industriale", C. N. S. T., Institutul Național de Informare ŭi Documentare Stiințifică ŭi Tehnică, București, 1973
175. R. Schaaf, J. Chromatogr., 102, 451 (1974)

176. H.R. Brost, F. Martinola, Vom Wasser, 45, 159 (1975) și VGB Kraftwerkstechnik, 60, 53 (1980)
177. F. Martinola, VGB Kraftwerkstechnik, 58, 1 (1978)
Ch. Oehme, F. Martinola, Chem. and Ind., 1973, 823
178. T.V. Arden, Effluent and Water Treat. J., 2, 89 (1969)
179. G. Kühne, VGB-Speisewassertagung, 1971, 21
180. L. Stanislavievici, "Tratarea apelor industriale și reziduale", Editura tehnică, București, 1957
181. W. Kauczor, Metall, 32, 339 (1978)
182. V.I. Pop, S.I. Ionescu-Homoriceanu, Revista de chimie, 29, 153 (1978)
183. R.E. Anderson, R.O. Hansen, Ind. Eng. Chem., 47, 71 (1955)
- 183a. XXX "Waste Treatment and Utilization-Theory and Practice of Waste management", Proc. Int. Symp., University of Waterloo, Ontario, Canada, 5-7 July 1978, M. Moo-Young, G.J. Farquhar (Editors), Pergamon Press, Oxford New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 1979
184. G. Lermigeaux, H. Roques, Chimie et Industrie-Genie Chimique, 105, 725 (1978)
185. R. Letan, Chem. Eng. Sci., 28, 982 (1973)
186. I.R. Higgins, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 50, 87 (1954); Ind. Eng. Chem., 53, 63 și 999 (1961); Chem. Eng. Progr., 60, 60 (1964)
187. XXX "Continuous ion exchange process (Asahi process)", Brochure I.E., D & E Dept., Asahi Chem. Ind. Co. Tokyo, Oct. 1962; cit. in ref. 172, p. 348
188. N.M. Arion, Brevet RSR 59.915 (1976)
189. R. Griessbach, "Austauschadsorbentien in der Lebensmittelindustrie", J. Ambrosius-Barth, Leipzig, 1949
190. T.D. Ionescu, "Schimbul ionic în chimia și tehnologia alimentară", Editura tehnică, București, 1966
191. E.V. Gryllus, Comunicările institutului de cercetări al industriei zahărului, 5, 34 (1960) (Budapesta)
192. G. Kühne, Brauwelt, 117, 1832 (1977)
193. T. Garlanda, Materiale plastice et elastomeri, 31, 719 (1965)
194. C. Calmon, T.R.E. Kressman (Editors), "Ion Exchangers in Organic and Biochemistry", Interscience, New York, 1957
195. XXX Symposium "Ausgewählte Aspekte der Herstellung und des Einsatzes von Kunstharzionenaustauschern", (24-27 Okt. 1978, Leipzig), Chemische Gesellschaft der DDR, Mitteilungsblatt, Beiheft Nr. 21, comunicările 14-24

196. S. Goldstein, Al. Duca, Revista de chimie, 24, 871 (1973)
197. J. Berdy, J. Kadar-Paucz, "Abstracts of the 4th Symposium of Ion Exchange (27-30 May 1980, Lake Balaton), J. Kristof (Editor), Veszprem, 1980, p. 257
M. Stern, R. Kalir, A. Patchornik, A. Warshawsky, M. Fridkin, J. Solid-Phase Biochem., 2, 131 (1977)
198. O. Samuelson, "Ion Exchangers in Analytical Chemistry", Wiley, New York, 1953
199. J. Inczedy, "Analytische Anwendungen von Ionenaustauschern", Akademiai Kiado, Budapest, 1964
200. C. Sabău, "Schimbul ionic-teoria și aplicațiile sale în chimia analitic Editura Academiei RSR, București, 1963
201. L. Dorfner, "Ionenaustauscher-Chromatographie", Akademie-Verlag, Berlin, 1963
202. F. Martinola, G. Siegers, Vt-Verfahrenstechnik, 13, 32 (1979)
E. N. Fuller, Analytical Chem., 44, 1747 (1972)
W. Hintzsche, K. Hüpke, G. Popow, M. Schweiger, G. Schwacula, Plaste u. Kautschuk, 28, 248 (1981)
203. O. Turtoi, Revista de chimie, 24, 523 (1973)
204. T. V. Arden, Metal Ind. (London), 85, 513 (1954)
205. H. W. Kauczor, A. Meyer, Hydrometallurgy, 3, 65 (1978)
A. Warshawsky, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 83, C101 (1974)
206. S. A. Tătaru, Studii și cercetări de chimie, 13, 1035 (1965); Studii și cercetări de metalurgie, 10, 197 (1965); Revue Roumaine de Chimie, 10, 995 (1965)
207. Ref. 143, p. 197-201
208. Ref. 143, p. 190-197
209. M. Streat (Editor), "The Theory and Practice of Ion Exchange", Int. Conf. Churchill College-University of Cambridge, 25-30 July 1976, comunicările 40-42
210. Ref. 143, p. 201-205
211. A. Duca, F. Matei, Revista de chimie, 25, 57 (1974)
212. XXX Symposium "Ausgewählte Aspekte der Herstellung und des Einsatzes von Kunstharzionenaustauschern", (24-27 Okt. 1978, Leipzig), Chem. Ges. der DDR, Mitteilungsblatt, Beiheft Nr. 21, comunicările 27-29
213. J. Sussman, Ind. Eng. Chem., 38, 1228 (1946)

214. E. Meier, H. Lauth, Brevet german DRP 882.091 (1953); C.A. 52, 11121 (1958)
215. N.G. Polianski, "Catalysis by Ion Exchangers", Ed. Chem., Moskow, 1973 (1. rusă); C.A. 78, 164.607 g (1973)
216. V.I. Isaguliant's, "Ionoobmenfi kataliz", Izd. Akad. Nauk Arm. SSR, Erevan, 1975; C.A. 83, 983.557 (1975)
217. D.V. Pascu, "Cataliza cu rășini schimbătoare de ioni în chimia organică", Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timișoara, 1976
218. V. Chauvin, D. Commereuc, F. Dawans, Progr. Polymer Sci., 5, 95 (1977)
G. Kühne, Chemiker Ztg., 96, 239 (1972)
R. Kunin, Amber-hi-lites Nr. 127 (March 1972), Nr. 128 (May 1972), Nr. 135 (July 1973)
219. R.M. Grubbs, H. Su Shin-Chin, "Organometallic Polymers as Catalysts", în "Organometallic Polymers", Ch. E. Carraher, J. E. Sheats, Ch. U. Pittman jr. (Editors), Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978, p. 129-13.
D. Braun, Angew. Chem., 73, 197 (1961) și 74, 694 (1962)
W. L. Hallensleben, Angew. Makromol. Chem., 31, 147 (1973)
220. St. L. Regen, Angew. Chem., 91, 464 (1979)
221. J. I. Crowley, H. Rappoport, Acc. Chem. Res., 9, 135 (1976)
222. H. Molinari, F. Montanari, S. Quici, P. Tundo, J. Am. Chem. Soc., 101, 3920 (1979)
223. F. Montanari, P. Tundo, Tetrahedron Lett., 52, 5055 (1979)
A. Warshawsky, R. Kalir, A. Deshe, H. Berkovitz, A. Patchornik, J. Am. Chem. Soc. 101, 4249 (1979)
224. A. B. Pașkov, Plast. massf., 12, 3 (1967)
225. J. Katsahian, Informations Chemie, 122, 81 (1973)
226. A. R. Pitochelli, "Ion Exchange Catalysis and Matrix Effects", Rohm & Haas, Philadelphia, 1975
227. M. H. Dubinin, N. D. Zaverina, L. V. Radusevici, J. fiz. him., 21, 1351 (1947)
228. G. Kühne, Chemiker Ztg., 96, 239 (1972)
229. R. L. Gustafson, A. Lirio, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 7, 107 și 116 (1968)
230. I. Petrariu, A. Carpov, Ig. Poinescu, Materiale plastice, 7, 328 (1970)
231. R. Hering, în "Third Ion Exchange Symposium", Balatonfüred, 1974
232. L. Stanislavievici, Energetica, 20, 363 (1972)
233. J. Gross, H. Knall, Materiale plastice, 4, 75 (1967)
234. J. Gross, H. Knall, Materiale plastice, 6, 73 (1969)
235. V. Rodl, Chem. Prum., 16, 538 (1966)

236. V. Rodl, Chem. Prum., 16, 553 (1966)
237. E. Sansoni, Angew. Chem., 75, 682 (1963)
238. M. Garin, J. Fresco, Can. J. Chem., 58, 1412 (1980)
R. Kunin, F. X. Mc Garvey, Ind. Eng. Chem., 41, 1265 (1949)
R. M. Wheaton, W. C. Bauman, Ind. Eng. Chem., 43, 1089 (1951)
239. H. Hecker, J. Chromatogr., 102, 135 (1974)
240. L. S. Golden, J. Irving, Chem. and Ind., 1972, 837
241. B. N. Laskorin, P. V. Pribitkov, L. I. Vodolazov, T. G. Komonova, J. prikl. him., 41, 1960 (1968)
242. G. J. Moody, J. D. R. Thomas, Lab. Pract., 21, 632 (1972)
243. H. Vydrova, Chem. Prum., 20, 444 (1970)
244. W. M. Alvino, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19, 271 (1980)
245. A. Carpov, G. Mocanu, I. Petrariu, Materiale plastice, 10, 123 (1973)
246. E. N. Zelenive, J. prikl. him., 48, 1728 (1975)
247. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London, New York, 1967
248. Z. Pelzbauer, V. Frost, Coll. Czech. Chem. Commun., 31, 2338 (1966)
249. i. Seidl, J. Malinsky, Chem. Prum., 13, 100 (1963)
250. J. R. Parish, J. Appl. Chem., 15, 280 (1965)
251. G. Witte, J. Starnick, Angew. Makromol. Chem., 84, 7 (1980)
252. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)
G. C. Shull, J. Am. Chem. Soc., 70, 1405 (1948)
253. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Helenda, J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951)
254. G. Scatchard, N. J. Anderson, J. Phys. Chem., 65, 1536 (1961)
255. R. E. Anderson, J. Chem. Eng. Data, 8, 32 (1963)
- 255a. V. Armeanu, D. Costian, Materiale plastice, 9, 606 (1972)
256. H. D. Sharma, N. Subramanian, Analytical Chem., 42, 1287 (1970)
257. B. B. Lal, W. J. M. Douglas, Ind. Eng. Chem. Fundam., 12, 381 (1973)
258. R. Hauptmann, D. Warnecke, F. Wolf, in "Kunstharzionenaustauscher - Symposiumsbericht", Akademie-Verlag, Berlin, 1970, p. 180-190
259. N. G. Poleanski, P. E. Tulpov, Uspehi himii, 40, 2250 (1971)
260. P. E. Tulpov, N. G. Poleanski, Uspehi himii, 42, 1650 (1973)

261. M. Oltenașu, L. Sava, Revista de chimie, 24, 254 și 836 (1973)
M. Oltenașu, H. Knall, Revista de chimie, 24, 374 (1973)
262. G. J. Moody, J. D. R. Thomas, Lab. Pract., 21, 717 (1972)
263. A. Basinski, A. Narebska, M. Tempczyk, Nukleonika, 14, 509 (1969); 15, 177 (1970)
M. Litovska, A. Narebska, A. Basinski, Bull. Acad. Polonaise Sci., Ser. sci. chim., 19, 439 (1971)
A. Narebska, B. Mazurkiewicz, Nukleonika, 17, 169 (1972)
M. Litovska, A. Basinski, Nukleonika, 18, 195 (1973)
264. G. Nauman, în "The Theory and Practice of Ion Exchange", M. Streat (Editor), Soc. Chem. Ind., London, 1976, comunicarea 5.
265. J. R. Millar, Chem. and Ind., 1973, 409
266. J. J. Wolf, Trib. Cebendeau, 22, 379 și 387 (1969)
267. H. Knall, D. V. Pascu, Date nepublicate
268. J. A. Mikes, în "Kunstharzionenaustauscher", Akademie-Verlag, Berlin, 1970, p. 53-72
269. K. Häuptke, H. Hoffmann, în "Kunstharzionenaustauscher", Akademie-Verlag, Berlin, 1970, p. 158-165
270. Ref. 161, p. 70, 71
271. F. Lasek, Chem. Prum., 5, 288 (1965)
272. H. P. Gregor, K. M. Held, J. Bellin, Analytical Chem., 23, 620 (1951)
273. G. Scatchard, N. J. Anderson, J. Phys. Chem., 65, 1536 (1961)
274. C. W. Mason, "Handbook of Chemical Microscopy", 3rd Ed., Wiley, New York, 1958, cap. 1-3
275. D. H. Freeman, "Precise Studies of Ion Exchange Systems Using Microscopy în "Ion Exchange", J. A. Marinsky (Editor), E. Arnold, London, 1966, vol. 1, p. 173-204
276. D. H. Freeman, V. C. Patel, M. E. Smith, J. Polymer Sci., A 3, 2893 (1965)
277. S. I. Belfer, R. R. Dranovskaia, Plast. massf, 18, (6), 77 (1973)
278. K. M. Saldadze, S. I. Belfer, A. V. Kostov, Plast. massf, 18, (2), 70 (1973)
279. R. H. Wiley, J. K. Allen, S. P. Chang, K. E. Muselman, T. K. Venkatachalam, J. Phys. Chem., 68, 1776 (1964)
280. D. H. Freeman, G. Scatchard, J. Phys. Chem., 69, 70 (1965)
281. W. D. Moseley, D. H. Freeman, J. Phys. Chem., 67, 2225 (1963)

282. H. Espig, Chem. Techn., 10, 519 (1958)
283. R. Griessbach, Z. Elektrochemie, 57, 147 (1953)
284. E. Blasius, H. Pittack, M. Negwer, Angew. Chem., 68, 671 (1956)
285. Z. Pelzbauer, V. Frost, Coll. Czech. Chem. Commun., 31, 2338 (1966)
286. N. Grubhofer, Makromol. Chem., 30, 96 (1959)
287. S. Iwashine, Proc. Res. Soc. Japan, Sugar Refineres Technologists, 6, 23 (1957); 8, 34 (1959) și 9, 114 (1960); cit. în ref. 285
288. F. Krska, J. Stamberg, Z. Pelzbauer, în "Kunstharzionenaustauscher", Akademie-Verlag, Berlin, 1970, p. 166-173
289. H. Hoffmann, M. Hepke, K. Häupke, G. Schwachula, Plaste u. Kautschuk, 25, 453 (1978)
290. H. P. Richter, H. Köderitzsch, G. Schwachula, K. Häupke, Plaste u. Kautschuk, 28, 133 (1981)
291. A. Warshawsky, R. Kalir, J. Appl. Polymer Sci., 24, 1125 (1979)
292. S. Belfer, R. Glozman, A. Deshe, A. Warshawsky, J. Appl. Polymer Sci., 25, 2241 (1980)
293. S. Belfer, A. Warshawsky, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20, 350 (1981)
294. J. Dechant, "Ultrarot-spektroskopische Untersuchungen an Polymeren", Akademie-Verlag, Berlin, 1972
R. Zbinden, "Infra-red Spectroscopy of High Polymers", Academic Press, New York, 1964
J. C. Henniker, "Infra-red Spectroscopy of Industrial Polymers", Academic Press, New York, 1967
295. J. Lindeman, Zeszyty Naukowe Politechniki Wroclawskiej, Nr. 204, Chemia XXII, Wroclaw, 1969
296. A. M. Semugin, V. A. Iakovlev, E. V. Ivanova, "Infrakrasniiye spektri pogosce nia ionoobmenih materialov", Izd. Himia, Leningrad, 1980
297. K. T. Waldock, L. D. Frizzell, J. Phys. Chem., 56, 654 (1952)
298. D. Wittington, J. R. Millar, Appl. Chem., 18, 122 (1968)
299. E. W. Flasdorf, "Drying by Sublimation", Reinhold, New York, 1949; cit. în ref. 295.
300. R. Lejeune, G. Duyckaerts, Spectrochim. Acta, 6, 194 (1954)
301. W. R. Harp, H. Stone, Spectrochim. Acta, 6, 6242 (1954)
302. J. Bonhomme, Spectrochim. Acta, 7, 32 (1955)

303. J. J. Kirkland, Analytical Chem., 27, 1537 (1955)
304. M. Ardenne, Angew. Chem., 54, 144 (1941)
305. E. Fahr, W. P. Neumann, Angew. Chem., 67, 277 (1955)
306. K. M. Saldadze, T. S. Kurhalia, Plast. massf., 1968, (6), 5
307. G. Schwachula, Z. Chem., 18, 242 (1978)
308. A. Strasheim, K. Bujis, Spectrochim. Acta, 17, 388 (1961)
309. R. Hart, R. Janssen, Makromol. Chem., 43, 242 (1961)
310. I. I. Karteva, F. F. Sostak, Dokl. Akad. Nauk kaz. SSR, Ser. him., 1968, (1), 64
311. B. N. Laskorin, Zavod. lab., 34, 966 (1968)
B. N. Laskorin, L. A. Fedorova, N. P. Stupin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 204, 1411 (1972)
312. I. Nanu, J. Gross, H. Kolck, Bul. Stiint. Teh. Inst. Politehnic Timisoara, Ser. Chim., 15, 161 (1970)
313. J. Gross, Teză de doctorat, Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timișoara 1971
314. I. Nanu, J. Gross, H. Kolck, Lucrările celei de-a 3-a conferințe naționale de chimie aplicată, Brașov, 22-26 sept. 1971, vol. II, p. 169
315. D. Braun, Kolloid Z., Z. Polymere, 195, 134 (1964); cit. în ref. 313
316. K. Ueberriter, W. Krull, Angew. Chem., 69, 557 (1957)
317. R. L. Letsinger, M. J. Kornatt, V. Mahadevan, D. M. Jerina, J. Am. Chem. Soc., 86, 5163 (1964)
318. M. J. Farrell, M. J. Frechet, J. Org. Chem., 41, 3877 (1976)
319. H. Hoffmann, R. Hauptmann, Z. Chem., 9, 232 (1969)
320. S. B. Makarova, I. V. Sebanova, E. B. Egorov, Visokomol. soedin., Kratkie soobs., 28, 120 (1976)
321. H. Hoffmann, R. Hauptmann, în "Kunstharzionenaustauscher", Akademie-Verlag, Berlin, 1970, p. 191
322. G. Schwachula, F. Wolf, H. Schmidt, Plaste u. Kautschuk, 14, 802 (1967); 15, 33 (1968); 16, 602 (1969)
323. H. Hoffmann, K. Hüpke, Z. Chem., 10, 304 (1970)
324. F. Wolf, Plaste u. Kautschuk, 19, 409 (1972)
325. H. Hoffmann, G. Schwachula, Plaste u. Kautschuk, 18, 98 (1971)
326. H. Hoffmann, în "Kunstharzionenaustauscher", Akademie-Verlag, Berlin, 1970, p. 280

327. Z. Vasicek, J. Klaban, J. Stamberg, Coll. Czech. Chem. Commun., 36, 1825 (1971)
328. P. E. Gordon, J. Phys. Chem., 66, 1150 (1961)
329. G. Zundel, "Hydration and Intramolecular Interaction Infrared Investigations with Polyelectrolytes", Academic Press, New York, 1960
330. R. Thornton, B. C. Gates, J. Cat., 34, 275 (1974)
331. B. Calmanovici, Materiale plastice, 5, 29 (1968)
332. N. K. Mathur, C. K. Narang, R. E. Williams, "Polymers as Aides in Organic Chemistry", Academic Press, New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1980, p. 42
333. H. Kolck, Date nepublicate
334. B. Calmanovici, Materiale plastice, 3, 199 (1966)
335. B. Calmanovici, Materiale plastice, 2, 372 (1965)
336. N. Grassie, J. Gilks, J. Polymer Sci., 7, 1531 (1973)
337. G. K. Saldadze, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, 9, 133 (1974)
338. V. K. Varentov, M. V. Pevničkaia, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. him., 2, 139 (1972)
339. V. K. Varentov, K. Kh. Urusov, Iu. G. Lavrentiev, M. V. Pevničkaia, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 186, 330 (1969)
340. J. Boldrian, B. N. Kolarz, H. Galina, Coll. Czech. Chem. Commun. 46, 1675 (1981)
341. J. P. de Villiers, J. R. Parish, J. Polymer Sci., A-2, 1331 (1964)
342. A. Darickova, D. Dosokocilova, S. Sevcik, J. Stamberg, Polymer Lett., 8, 259 (1970)
343. N. Grassie, J. Polymer Sci., B-8, 4, 247 (1970); Europ. Polymer J., 7, 613; 629 645 și 1253 (1971); J. Polymer Sci., A-1, 9, 2817 și 2835 (1971); J. Polymer Sci., 7, 1531 (1973) și 8, 1985 (1973)
344. W. J. Casey, D. J. Pietrzyk, Anal. Chem., 45, 1404 (1973)
345. D. G. Howery, G. Senum, L. H. Madoff, Anal. Lett., 3, 483 (1970)
D. G. Howery, E. H. Kahn, Anal. Lett., 3, 89 (1970)
D. G. Howery, M. J. Kittay, J. Macromol. Sci.-Chem., A-4, 1003 (1970)
346. W. W. Wendland, "Thermal Methods of Analysis", Interscience-Wiley, New York London, 1964
347. L. Reich, D. V. Levi, Macromol. Rev., 1, 173 (1967); J. Polymer Sci., D-1, 74 (1967); Macromol. Rev., 3, 49 (1968)
348. A. R. Gray, American Lab., 1971, 43

349. A. Broido, J. Polymer Sci., A-2, 7, 1761 (1969)
350. G. W. Miller, Appl. Polymer Symp., 10, 35 (1969); Materials, Research and Standards, 12, 10 (1972)
351. C. B. Murphy, Anal. Chem., 34, 298R (1962); 38, 443R (1966)
352. I. A. Leikin, A. V. Smirnov, A. B. Davankov, V. V. Korsak, Vysokomol. soedin., 10, 157 (1968)
353. I. Nanu, J. Gross, Revue Roumain de Chemie, 17, 2033 (1972)
354. N. Grassie, J. Gilks, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 1985 (1973)
355. M. Dima, A. Carpov, I. Petrariu, Materiale plastice, 1, 15 (1971)
356. O. Nagy, H. Gaal, J. Szabo, J. Chromatogr., 102, 77 (1974)
357. W. Tischer, Z. phys. Chem. (Leipzig), 246, 42 (1971)
358. G. Maura, F. Pochetti, Annali di Chimica, 61, 337 (1971)
359. G. Bryant, J. Org. Chem., 12, 108 (1947)
360. A. Carpov, E. Hagen, Plaste u. Kautschuk, 15, 358 (1968)
361. S. L. Madorsky, S. Straus, Soc. Chem. Ind. London Monogr., 13, 60 (1961)
362. A. Barlow, R. S. Lehrle, J. C. Robb, D. Sunderland, Polymer (London), 8, 537 (1967)
363. F. H. Winslow, W. Matreyek, J. Polymer Sci., 22, 315 (1956)
364. J. Strassburger, G. M. Brauer, M. Tryon, A. F. Forziati, Anal. Chem., 32, 454 (1960)
365. B. Groter, Anal. Chem., 36, 1206 (1964)
366. F. K. Lehmann, G. M. Brauer, Anal. Chem., 33, 673 (1961)
367. J. R. Parrish, Anal. Chem., 45, 1659 (1973)
368. G. Popov, K. G. Hausler, D. Krauss, G. Schwachula, Plaste u. Kautschuk, 27, 614 (1980)
369. E. Blasius, H. Häusler, Z. anal. Chem., 277, 9 (1975)
370. E. Blasius, H. Lohde, H. Häusler, Z. anal. Chem., 264, 290 (1973)
371. E. Blasius, H. Häusler, H. Lohde, Z. anal. Chem., 264, 278 (1973)
372. E. Blasius, H. Häusler, Z. anal. Chem., 276, 11 (1975)
373. R. B. Merrifield, J. Am. Chem. Soc., 85, 2149 (1963)
374. E. Seymour, J. M. J. Frechet, Tetrahedron Lett., 1976, 1149
375. M. J. Farrall, J. M. J. Frechet, J. Org. Chem., 41, 3877 (1976)

376. D.C. Neckers, D.A. Kooistra, G.W. Green, J. Am. Chem. Soc., 94, 9284 (1972)
377. O. Schou, K. Brunfeldt, L. Rubin, L. Hansen, Z. Physiol., 356, 1451 (1975)
378. K. Brunfeldt, P. Ropperstorff, J. Thompson, Acta Chem. Scand., 23, 2906 (1969)
379. T. Alfrey, in "Chemical Reactions of Polymers", E.M. Feets (Editor), Interscience-Wiley, New York, 1964, p.1-9
380. Ref. 143, p. 75
381. B. Philipp, G. Reinisch, G. Rafler, Plaste u. Kautschuk, 19, 190 (1972)
382. W. Kern, R.C. Schulz, D. Braun, Chemiker Ztg. Chem. Apparatur, 84, 385 (1960)
383. N.K. Mathur, C.K. Narang, R.E. Williams, "Polymers as Aids in Organic Chemistry", Academic Press, New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1980, p.1-37
384. D.C. Sherrington, "Preparation, Functionalization and Characteristics of Polymer Supports", in "Polymer-supported Reactions in Organic Synthesis", P. Hodge, D.C. Sherrington (Editors), Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1980, p.1-62
385. G.D. Jones, Ind. Eng. Chem., 44, 2686 (1952)
- 385a. G.D. Jones, in "Styrene", R.H. Boundy, R.F. Bayer (Editors), Reinhold Publ. New York, 1952, cap. 14, p. 674
386. A. Warshawsky, Israel J. Chem., 18, 318 (1979)
387. J.L. Amos, J.W. Everson, in "Styrene", R.H. Boundy, R.F. Bayer (Editors), Reinhold Publ., New York, 1952, cap. 17, p. 736
388. J.T. Clarke, A.H. Hamerschlag, Brevet SUA 2.780.604 (1957); C.Z. 133, 4288 (1962)
389. C.M. Hagimova, A.T. Djalilov, M.A. Askarov, Plast. massi, 1973, 11
M.A. Askarov, A.T. Djalilov, C.M. Hagimova, Vysokomol. Soedinenia, Kratkie soobshchenia, 18, 721 (1976)
390. B.I. Laskorin, J. prikl. himii, 1980, 70
391. V.V. Korşak, Vysokomol. Soedin., Kratkie soob., 22, 305 (1980)
392. J.H. Barrett, C. Heights, Brevet SUA 3.843.566 (1974), Referativni j., 1975, (15), 15 T 426 P
393. S.F. Reed, R.K. Sinschmidt, Brevet SUA 4.191.813 (1980), Referativni j., 1981, 1 T 574 P
394. D.R. Amick, Brevet SUA 4.191.814 (1980), Referativni j., 1980, 23 T 482
395. M.L. Hallensleben, Angew. Makromol. Chem., 31, 147 (1973)

396. S. Tanimoto, T. Miyake, M. Okano, Synth., Commun., 4, 193 (1974)
397. R. Arshady, Makromol. Chem., 177, 2911 (1976) și 179, 819 (1978)
398. V. A. Davankov, S. V. Rogozhin, M. P. Tsyruva, "Influence of Polymeric Matrix Structure on Performance of Ion-Exchange Resins", în "Ion Exchange Solvent Extraction", vol. 7, J. A. Marinsky (Editor), New York, Basel, 1977 cap. 2, p. 29-81
399. V. A. Davankov, M. P. Tsyruva, Angew. Makromol. Chem., 91, 127 (1980)
400. D. Krauss, G. Popov, G. Schwachula, Plaste u. Kautschuk, 24, 545 (1977)
401. M. Negre, M. Bartholin, A. Guyot, Angew. Makromol. Chem., 80, 19 (1979)
402. J. C. Blythe, A. W. Hoffmann, Ann., 53, 316 (1845); cit. în ref. 385a
403. G. B. Bachman, H. Helman, K. R. Robinson, J. Org. Chem., 12, 108 (1947)
XXX Houben-Weil, "Methoden der organischen Chemie", ed. 4-a, G. Thieme, Stuttgart, 1963, vol. XIV/2, p. 696
404. H. Zenftman, A. Mc Lean, Brevet britanic 616.453 (1949); C.A. 43, 5040 g (1949)
405. G. F. D'Alerio, Brevet SUA 2.670.334 (1954); C.A. 48, 6619 g (1954)
406. H. Corte, E. Meyer, Brevet francez 1.199.562 (1959); C.Z. 133, 3216 (1960)
D.A.S. 1.048.600 (1959); C.Z. 131, 4308 (1960)
D.A.S. 1.049.583 (1959); C.Z. 131, 1284 (1960)
407. E. F. Meizner, J. A. Olive, Brevet francez 1.237.343 (1960); C.Z. 135, 39- (1964)
H. Seliger, Makromol. Chem., 169, 83 (1973)
408. D. Costian, Materiale plastice, 10, 192 (1973) și 9, 477 (1972); Brevet R.S.R. 47.928 (1967) și 48.095 (1967)
409. Ch. H. Mc Burney, Brevet francez 988.468 (1951); Brevet britanic 654. (1951)
410. G. Grassi, C. Masselli, Gazz. Chim. Ital., 28, 477 (1898)
411. G. Blanc, Bull. soc. chim. France, 33, 313 (1923)
412. C. D. Nenițescu, "Chimie organică", vol. I, Editura didactică și pedagogică, București, 1966, p. 412 și urm.
413. J. Schreiber, Chem. Listy, 55, 262 (1961)
414. J. Seidl, Chem. Listy, 70, 467 (1976)
415. L. I. Belenchi, I. B. Volkenstein, I. B. Karmanova, Uspehi himii, 46, 1698 (1968)
- 415a. J. M. J. Frechet, M. J. Farrall, "Functionalization of Crosslinked Polyurethane by Chemical Modification", în "Chemistry and Properties of C

- linked Polymers", Santokh S. Labana (Editor), Academic Press, New York, San Francisco, London, 1977, p. 59-84
416. R. C. Fuson, C. H. McKeever, "Chloromethylation of Aromatic Compounds", in "Organic Reactions", vol. I, Wiley, London, 1942, cap. 3, p. 63-90
417. XXX Houben-Weil, "Methoden der organischen Chemie", vol. V/3 p. 1001 și vol. XIV/2, p. 665, G. Thieme, Stuttgart, 1962-1963
418. G. A. Olah, W. S. Tolgyesi, "Haloalkylations", in "Friedel-Crafts and Related Reactions", G. A. Olah (Editor), vol. II, Interscience, New York, 1964, cap. 21, p. 659-784
419. H. C. Brown, R. L. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 75, 6292 (1953)
G. A. Olah, D. A. Beal, J. A. Olah, J. Org. Chem., 41, 1627 (1976)
420. G. Darzens, Compt. rend., 208, 818 (1939)
421. O. Wichterle, G. Czerny, Chem. Listy, 49, 1038 (1955)
A. K. Svetlov, T. N. Demenkova, Sb. Nauch. Tr. Kuzbass. Politekhn. Inst., 1969, 136; C.A. 74, 140.488 t (1971)
422. J. Ogata, M. Okano, J. Am. Chem. Soc., 78, 5423 (1956)
- 422a. E. E. Ergojin, "Visokopronișemie ioniti", Izd. "Nauka" Kaz. SSh, Alma-Ata 1979, p. 45-78
- 422b. N. N. Woroschzow, "Grundlagen der Synthese von Zwischenprodukten und Farbstoffen", Akademie-Verlag, Berlin, 1966, p. 863
423. I. N. Nasarov, A. W. Semenovski, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., 1956, 1487
424. I. N. Nasarov, A. V. Semenovski, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., 1957, 100, 212, 972, 1229
425. R. Hauptmann, D. Warnecke, F. Wolf, "Kunstharzionenaustauscher", Akademie-Verlag, Berlin, 1970, p. 180 și Plaste u. Kautschuk, 18, 330 (1971)
426. M. Sommelet, Compt. rend., 157, 1443 (1913)
427. G. D. Jones, Ind. Eng. Chem., 44, 2686 (1952)
Y. Utsonomiya, T. Tabata, H. Kuyama, Kobunshi Kagaku, 25, 419 (1968); C.A. 69, 97234 q (1968)
428. G. Z. Esipov, Visokomol. Soedin., B 11, 177 (1969) și Visokomol. Soedin., Kratkie soobs., 12, 274 (1970)
429. H. Corte, H. Morave, E. Hiepler, D.A.S. 1.010.738; C.Z. 130, 5968 (1960); Brevet britanic 816.583 (1959); C.Z. 131, 15242 (1960)
430. H. Seifert, D.A.S. 1.058.737 (1959); C.Z. 131, 7702 (1960)
431. J. M. Abrams, J. A. Patterson, D.A.S. 1.055.813 (1959); C.Z. 131, 11418 (1960) și Brevet SUA 2.900,352 (1959), C.Z. 131, 11418 (1960)

432. F. Juracka, Chem. prum., 9, 269 (1959)
433. A. K. Svetlov, G. Z. Esipov, T. N. Demenkova, Z. V. Grigorieva, K. L. Poplavski, B. L. Khomutov, Vísokomol. soed., A 11, 2793 (1969)
434. Ref, 159, vol. 2, p. 191
435. A. K. Svetlov, Prořessi Geicobrazovaniya, 1968, 99; C.A. 72, 56227 h (1970)
436. G. Z. Esipov, A. K. Svetlov, Z. V. Grigorieva, Vísokomol. soed., A 10, 1159 (1968)
437. E. Bortel, Przem. Chem., 47, 557 (1968)
438. A. K. Svetlov, Vísokomol. soed., A 11, 606 (1969)
439. R. E. Anderson, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 3, 85 (1964)
440. S. Belfer, R. Glozman, J. Appl. Polymer Sci., 24, 2147 (1979)
441. B. N. Trugin, V. K. Tiurikov, Vísokomol. soed., Kratkie soobsc., 16, 823 (1968)
442. E. B. Trostianskaia, S. B. Makarova, A. S. Tevlina, Him. prom., 5, 577 (1959)
443. G. D. Jones, Brevet britanic 677.150 (1948); C.A. 47, 8 i (1953)
444. E. F. Riemer, D.A.S. 1.068.019 (1957); C.Z. 131, 4308 (1960); Brevet SUA 2.874.132 (1959); C.Z. 131, 4308 (1960)
445. L. Galeazzi, Brevet francez 2.272.108 (1975); Ref. j., 1977, 4 T 508 P
446. J. Herbin, J. Koker, M. Quiliani, J. Buottier, P. Grammont, Brevet feancez 2.416.237 (1979); Ref. j., 1980, 18 T 465 P
447. R. Hauptmann, G. Schwachula, Z. Chem., 8, 227 (1968)
- 447a. R. Hauptmann, G. Schwachula, "Kunsthazionenaustauscher", Akademie-Verlag Berlin, 1970, p. 196
448. G. Schwachula, R. Hauptmann, J. Kain, J. Polymer Sci. Polymer Symp., 47, 107 (1974)
R. Hauptmann, G. Schwachula, H. Reuter, Brevet RDG 98.006 (1972)
449. B. L. Van Duuren, A. Sivak, B. M. Goldschmidt, C. Katz, S. Melchionne, J. Nat. Cancer Inst., 43, 481 (1969)
- 449a. B. V. Van Duuren, B. M. Goldschmidt, C. Katz, L. Langseth, G. Mercado, A. Siva, Arch. Environment. Health, 16, 472 (1968)
J. H. Weisburger, B. L. Van Duuren, Z. Chem., 20, 294 (1980)
450. S. Laskin, R. T. Drew, V. Cappiello, M. Kuschner, N. Nelson, Arch. Environment. Health, 30, 70 (1975)
XXX Occupational Safety and Health Administration, 39, 3756 (1974)
XXX "Organic Reactions", vol. 19, Wiley, New York, 1972, p. 422
XXX Chem. Eng. News, 52, 23 (1974)
451. C. D. Nenitescu, "Chimie organică", Ed. VI-a, vol. I, Editura didactică și pedagogică, București, 1966, p. 536-538

452. R. Hering, Brevet RDG 124.049 (1977)
453. B. N. Laskorin, J. prikl. him., 34, 881 (1961)
454. A. Rieche, H. Gross, Brevet RDG 20.475 (1960); C.Z. 132, 11082 (1961)
455. R. Bachmann, R. Hauptmann, H. Reuter, G. Schwachula, D. Warnecke, W. Wehland, F. Wolf, Brevet RDG 48.702 (1966); C.A. 66, 29769 f (1967)
A. Carpov, D. Drăgan, Ig. Poinescu, I. Petrariu, Brevet RSR 56.777 (1974)
456. V. V. Korgak, S. V. Rogojin, V. A. Davankov, Brevet URSS 193.711 (1967); C.A. 68, 69701a (1969)
457. I. Petrariu, C. Luca, M. Dima, Revista de chimie, 19, 576 (1968)
458. A. Carpov, D. Drăgan, Materiale plastice, 11, 336 (1974), 12, 75 (1975), 13, 25 (1976)
459. A. Carpov, I. Pietrariu, I. Gross, L. Sava, Brevet RSR 61.872 (1973)
460. H. Corte, O. Netz, Brevet SUA 3.006.866 (1961)
461. D. Warnecke, W. Wehland, F. Wolf, R. Bachmann, Brevet RDG 46.891 (1966); C.Z. 138, 31-2091 (1967)
462. H. Corte, O. Netz, H. Heller, Brevet RFG (Offenlegungsschrift) 2.161.628 (1973); Ref. j. 1979, 3 T 463 P
463. H. Corte, H. Heller, O. Netz, Brevet RFG (Offen.) 2.211.134 (1973); Ref. j. 1974, 23 C 1000 P
464. M. Lange, G. Naumann, Brevet RFG (Offen.) 2.418.976 (1975); Ref. j. 1976, 15 T 600 P
465. D. T. Show, Brevet francez 1.150.496 (1958); C.Z. 131, 5276 (1960)
- 465a. D. T. Show, Brevet francez 1.229.641 (1960); C.A. 56, 598 (1962)
466. G. J. Moody, J. D. R. Thomas, Lab. Pract., 21, 632 (1972)
467. K. Dusek, R. Chromecek, Chem. prum., 5, 267 (1960)
468. C. D. Nenițescu, "Chimie organică", Ed. VI-a, vol. I, Editura didactică și pedagogică, București, 1966, p. 558
469. I. Petrariu, J. Stamberg, Revista de chimie, 23, 16 (1972)
470. I. Petrariu, S. Drăgan, P. Petrariu, Revista de chimie, 21, 207 (1970)
471. I. Petrariu, E. Bărbîntăș, A. Carpov, Ig. Poinescu, Materiale plastice, 10, 175 (1973)
I. Petrariu, P. Petrariu, Fl. Popescu, Ig. Poinescu, Materiale plastice, 12, 11 (1975)
I. Petrariu, G. Mocanu, A. Carpov, D. Drăgan, Materiale plastice, 10, 355 (1977)
472. D. Drăgan, A. Carpov, Materiale plastice, 14, 133 (1977)

473. G. Kühne, F. Martinola, VGB Kraftwerkstechnik, 57, 173 (1977)
474. B. N. Laskorin, L. I. Vodolazov, L. M. Stepanova, J. prikl. him., 42, 529 (1969)
475. A. V. Pačkov, M. I. Itchina, N. V. Batenina, E. I. Lustgarten, Plast. massf, 1961, 20
476. A. L. Wilson, J. Appl. Chem., 11, 151 (1962)
477. E. W. Baumann, J. Chem. Eng. Data, 5, 376 (1960)
478. N. G. Polianski, M. A. Saburov, J. prikl. him., 38, 115 (1965)
479. A. Würtz, H. Frapolli, Liebigs Ann., 108, 225 (1858); cit. in ref. 496
480. L. Henry, Bull. Acad. Roy. Belg., 25, 439 (1893); Chem. Ber., 26, 933 (1893); cit. in ref. 496
481. E. Wedekind, C. Z. 2, 1164, 1301 (1902)
482. F. Littersheid, Liebigs Ann., 330, 108 (1904)
483. J. W. Farren, H. R. Fife, F. E. Clark, C. E. Garland, J. Am. Chem. Soc., 47, 2419 (1925)
484. H. W. Lucien, C. T. Matson, J. Am. Chem. Soc., 71, 258 (1949)
485. D. N. Kursanov, H. Stekina, J. prikl. him., 16, 36 (1943)
486. H. Krauch, F. Vester, Naturwiss., 44, 491 (1957); C. A. 49, 8935 (1958)
487. F. Malaguti, Liebigs Ann., 32, 15 (1839)
V. Regnault, idem, 34, 24 (1840)
488. C. Kleber, idem, 246, 97 (1888)
489. A. Rieche, H. Gross, Chem. Techn., 10, 515 (1958)
490. J. Gross, I. Suci, Date nepublicate
491. L. R. Evans, Brevet SUA 2.811.485 (1954); C. Z. 130, 6633 (1959); Brevet britanic 809.637 (1957); C. Z. 132, 7028 (1961)
492. L. R. Evans, R. E. Neligan, Ind. Eng. Chem., Int. Edt., 52, 379 (1960)
493. H. Gross, A. Habisch, Z. Prakt. Chem., 38, 190 (1968); C. A. 69, 95868a (1968)
494. J. S. Amato, S. Karady, M. Sletzinger, L. M. Weinstock, Synthesis, 1979, 970
495. W. Cocker, A. Lapworth, A. Walton, J. Chem. Soc., 1930, 440
496. Iu. V. Pokonova, "Galoidefirf", Izd. Himia, Moskva, Leningrad, 1966, p. 28
497. P. Ballinger, P. B. Mare, B. Prest, J. Chem. Soc., 1955, 3641
498. L. Summers, Chem. Rev., 55, 301 (1955)
499. W. G. Figuerova, R. Raszkowski, W. Weiss, Nat. Engl. J. Med., 288, 1096 (1973); C. A. 79, 23.176g (1973)

500. H. Gross, E. Höft, Z. Chem., 4, 401 (1964)
501. H. Gross, J. Gloede, J. Freiberg, Liebigs Ann. Chem., 702, 68 (1967)
H. Gross, E. Höft, Angew. Chem. Int. Ed., 6, 335 (1967)
502. H. Baganz, L. Domaschke, Angew. Chem., 74, 144 (1962)
503. J. Gross, H. Kolck, I. Florea, Revista de chimie, 19, 729 (1968)
504. D. Negăiu, "Chimie anorganică", vol. II, Editura tehnică, București, 1972, p. 133
505. H. Reuter, Brevet RDG 48.195 (1966); C.A. 65, 16865 b (1966)
A. Stock, A. W. Baxter, Brevet RFG 2.026.000 (1970); C.A. 74, 41.909 z (1971)
506. C. D. Kerișescu, "Chimie organică", Ed. VI-a, vol. I, Editura didactică și pedagogică, București, 1966, p. 658
507. A. Matejicek, J. Raska, Chem. Prum., 16/41, 82 (1966)
508. I. Ribar, J. Tibor, Glas. Hem. Drus. Beograd, 33, 517 (1968); C.A. 72, 120.727 a (1970)
509. W. C. ~~B~~mann, E. L. McMaster, Brevet SUA 2.681.939 (1954); C.Z. 127, 7936 (1956)
510. E. Drägen, M. Nichifor, A. Carpov, I. Petrariu, H. Knall, J. Gross, Brevet RSR 85.951 (1976)
511. V. Crăciun, J. Gross, D. V. Pascu, H. Knall, L. Sava, Date nepublicate
512. J. T. Alfrey, R. M. Fuoss, H. Morawetz, H. Pinner, J. Am. Chem. Soc., 74, 439 (1952)
I. Scodărc, M. Dima, Studii și cercet. chim., 13, 217 (1962)
513. M. Dima, A. Carpov, S. Maxim, I. Petrariu, Materiale plastice, 8, 15 (1971)
514. R. ~~B~~achmann, R. Hauptmann, U. Krauss, H. Reuter, G. Schwachula, D. Warnecke, W. Wehlend, F. Wolf, Brevet RFG 1.248.300 (1967); C.A. 67, 91.329 m (1967)
515. G. ~~S~~chackler, S. Goldstein, in "Ion Exchange and Solvent Extraction", vol. 7, J. Marinsky, Y. Marcus (Editores), M. Dekker, New York, 1977, cap. 1, p. 19-25
516. J. Jankowski, A. Mikolajewicz, R. Zlotek, Przen. chem., 47, 619 (1968)
517. U. Krauss, H. Reuter, W. Wehlend, Brevet RDG 27.643 (1964); C.Z. 134, 41-2632 (1965)
518. U. Krauss, H. Reuter, W. Wehlend, D.A.S. 1.165.006 (1964); C.Z. 134, 13-2578 (1965)
519. R. ~~E~~schmann, E. Dobrunz, R. Hauptmann, H. Reuter, G. Schwachula, D. Warnecke, W. Wehlend, F. Wolf, Brevet RDG 48.593 (1966); C.A. 65, 18501c (1966)

520. F. Juracka, A. Matejicek, O. Dufka, Chem. prun., 17/42, 496 (1967)
521. A. Matejicek, J. Raske, Chem. prun., 16/41, 82 (1966)
522. J. Synowiec, Ind. Chim. Belge, 33, 351 (1968)
523. G. Vavon, G. Bolle, Compt. rend., 204, 1826 (1937)
524. XXX Sinteza compuşilor organici, Ed. Lenin, Moskwa, 1958, cap. 8, p. 73; cit. în ref. 415
525. R. Ikan, Y. Fatal, J. Chem. Eng. Data, 16, 125 (1971)
526. H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3299 (1970)
527. S. R. Buc, Brevet SUA 2.758.137 (1956); C.A. 51, 2858 (1957)
528. V. M. Berezovski, V. A. Kurbiukova, N. A. Pereobrajenski, J. obs. him., 21, 1163 (1961)
529. C. Tărbăşanu-Mihăilă, L. Floru, C. Dăescu, Revista de chimie, 24, 257 (1973)
530. M. P. Kovaleva, Him. Aktiv. Polim. Ikh. Primen, 1969, 39; C.A. 73, 46326 (1970)
531. XXX Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Band I, J. Springer, Berlin, 1918, p. 582
532. Ju. K. Iurigev, N. K. Sadovaia, M. A. Galberstein, J. obs. him., 32, 259 (1962)
533. L. I. Belenki, I. B. Karmanova, I. L. Goldfarb, J. org. him., 7, 1743 (1971) și 9, 1515 (1973)
534. H. B. Hass, M. L. Bender, J. Am. Chem. Soc., 71, 1767 (1949)
535. G. A. Olah, S. H. Yu, J. Am. Chem. Soc., 97, 2293 (1975)
536. H. Stephen, W. F. Short, G. Gladding, J. Chem. Soc., 1/7, 510 (1920); cit. în ref. 415
537. M. M. Dagevski, I. F. Bartkovskaia, J. prikl. him., 45, 1087 (1972)
538. W. Poluczkowa, N. Porowska, Rocz. Chem., 31, 1207 (1957)
539. R. Shering, H. Manfred-Becher, W. Ludwig, D.A.S. 1.221.234 (1966); C.A. 65, 20057 (1966)
540. R. Shering, H. Manfred-Becher, W. Ludwig, D.A.S. 1.226.110 (1966); C.A. 65, 20058 (1966)
541. J. Gross, D. V. Pascu, Date nepublicate
- 541a. D. V. Pascu, V. Crăciun, Date nepublicate
542. R. Z. Tudosă, Revista de chimie, 21, 231 (1970)
543. O. Levenspiel, "Tehnica reacțiilor în ingineria chimică", Editura tehnică, București, 1967, p. 331-348

544. C.Y. Wen, Ind. Eng. Chem., 60, 34 (1968)
545. T. Alfrey, W.G. Lloyd, J. Chem. Phys., 38, 318 (1963)
546. C.B. Arends, J. Chem. Phys., 38, 322 (1963)
547. L.P. McMaster, E.R. Gilliland, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 11, 97 (1972)
548. S. Belfer, A. Warshawsky, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20, 350 (1981)
549. H. Kawabe, M. Yanagita, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1518 (1968)
550. Ref. 166, p. 263
551. B.J. Ludwig, W.A. West, D.W. Farnsworth, in "Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie", vol. XI/1, Georg Thieme, Stuttgart, 1957, p. 324
552. N.Y. Putschekow, L.A. Worotnikova, J. obs. him., 29, 532 (1959); C.Z. 132, (128) (1961)
553. J.E. Mahan, Brevet SUA 2.987.547 (1957); C.Z. 134, 16.408 (1963)
554. G. Niac, E. Schönberger, "Chimie fizică", vol. 3, Ed. tehnică, București, 1970, p. 289
555. M. Avram, Gh. Mateescu, "Spectroscopia în infra-roșu, aplicații în chimia organică", Ed. tehnică, București, 1966, p. 312
556. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York, London, 1965
557. W. Otting, "Spektrale Zuordnungstafel der Infrarot-Absorptionsbanden", Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1963
558. M. Avram, Gh. Mateescu, "Infrared Spectroscopy", Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1972
559. M. Avram, Gh. Mateescu, "Spectroscopia în infraroșu-aplicații în chimia organică", Ed. tehnică, București, 1966, p. 283
560. B.N. Laskorin, L.A. Fedorova, N.P. Stupin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 204, 1411 (1972)
561. N.M. Ternovskaya, Neftepererab. neftekhim., 1971, 50, C.A. 74, 154742e (1971)
562. Ref. 599, p. 163, 164
563. H. Kolck, comunicare particulară
564. R.W. Fuoss, M. Watanabe, B.D. Coleman, J. Polymer Sci., 48, 5 (1960)
565. S. Drăgan, I. Petrariu, M. Dima, J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 10, 3077 (1972)
566. I. Noda, I. Kagawa, Kogyo Kagaku Zasshi, 66, 857 (1963); cit. în ref. 565
567. S.L. Regen, D.P. Lee, J. Am. Chem. Soc., 96, 294 (1974)

568. R. Bachmann, R. Hauptmann, H. Reuter, G. Schwachula, D. Warnecke, W. Wehlend, F. Wolf, Brevet RDG 48.702 (1974)
569. E. Gabrowski, R. Hauptmann, Brevet britanic 1.222.929 (1971); C.A. 74, 127.055 e (1971)
570. C.D. Nenițescu, "Chimie organică", vol. I, Ediția VI, Editura didactică și pedagogică, București, 1966, p. 536 și urm.
571. F. Döscher, J. Klein, F. Pohl, H. Widdeke, Macromol. Chem., Rapid Commun., 1, 297 (1980)
572. G. Schwachula, Comunicare particulară
573. R. Hering, Brevet RDG 124.049 (1977)
574. Ref. 558, p. 323
575. A. Turassy, L. Blada, Date nepublicate
576. D.V. Pascu, V. Crăciun, Date nepublicate
577. C.D. Nenițescu, "Chimie organică", Ediția VI, vol. I, Editura didactică și pedagogică, București, 1966, p. 128
578. M. J. Hatch, W. D. Lloyd, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1659 (1964)

X

X

X