

CHROM. 7712

## UNTERSUCHUNG ZUR HERSTELLUNG STARK SAURER KATIONEN-AUSTAUSCHER AUF DER BASIS VON STYROL-BIS-(4-VINYLPHENYL)-METHAN-COPOLYMEREN

G. SCHWACHULA und D. LUKAS

VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 44-Bitterfeld (D.D.R.)

---

### SUMMARY

*Study on the preparation of strongly acidic cation exchangers based on copolymers of styrene and bis-(4-vinylphenyl)-methane*

Strongly acidic cation-exchange resins based on copolymers of styrene and bis-(4-vinylphenyl)-methane were synthesized and their characteristics were compared with strongly acidic cation-exchange resins based on styrene and technically obtained divinylbenzene. The comparison was made with a particular view to the mechanical stabilities. The higher mechanical stability of resins formed with bis-(4-vinylphenyl)-methane is ascribed to the more uniform structure of the cross-linked copolymer matrix, as appears from the more favourable  $r$  values of styrene and bis-(4-vinylphenyl)-methane.

---

### EINFÜHRUNG

Eigene Untersuchungen haben uns gezeigt, dass Copolymere aus Styrol und Divinylbenzol grosse Inhomogenitäten hinsichtlich der Verteilung der Vernetzungsstellen in Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren besitzen<sup>1</sup>. Dies hat, wie wir zeigen konnten<sup>2</sup>, seine Ursache in den ungünstigen Reaktivitätsverhältnissen des Styrols mit  $p$ - und  $m$ -Divinylbenzol (DVB), denn die von Wiley und Mitarbeitern gemessenen Reaktivitätsverhältnisse ( $r$ -Werte) lauten für die Copolymerisation von Styrol ( $M_1$ ) und  $m$ -DVB<sup>3</sup> ( $M_2$ ):  $r_1 = 0.65$  und  $r_2 = 0.60$  und für die Copolymerisation von Styrol ( $M_1$ ) mit  $p$ -DVB<sup>4</sup> ( $M_2$ ):  $r_1 = 0.14$  und  $r_2 = 0.50$ .

Entsprechend diesen  $r$ -Werten kommt es zu Beginn der Copolymerisation zum Einbau von weit mehr Divinylbenzol in das Copolymere, als es der anfänglichen Zusammensetzung der Monomerenmischung entspricht. Dadurch bewirken die anfangs dichter eingebauten Divinylbenzolbausteine die Bildung von Bereichen engmaschiger, stark verknäulter Netzwerke, zwischen denen langkettige, weniger dicht vernetzte Glieder eingelagert sind, die sich im späteren Stadium der Copolymerisation bilden, wenn der grösste Teil der Divinylbenzolmonomeren bereits verbraucht ist.

Diese bei der Copolymerisation sich bildende Inhomogenität der Verteilung der Vernetzungsstellen zum Beispiel in Styrol- $p$ -DVB-Copolymeren bewirkt eine

schlechte mechanische Beständigkeit der auf Basis Styrol-*p*-DVB-Copolymeren hergestellten stark sauren Kationenaustauscher. So nimmt mit steigendem Divinylbenzolgehalt die mechanische Beständigkeit der stark sauren Kationenaustauscher ab<sup>2</sup>, weil im Copolymerendiagramm von Styrol mit *p*-DVB die Polymerisationskurve bis etwa 16 Mol-% *p*-DVB immer weiter von der idealen Geraden abweicht. Damit lässt sich aber auch postulieren, dass bei Verwendung eines Vernetzers zur Copolymerisation mit Styrol, der dem Styrol nahekommende Reaktivitätsverhältnisse besitzt, die Inhomogenitäten in den Copolymerisaten geringer werden, sowie die daraus hergestellten Kationenaustauscher eine höhere mechanische Festigkeit gegenüber solchen auf Basis Styrol-techn. DVB aufweisen müssten. Als solcher Modellvernetzer kann das Bis-(4-vinylphenyl)-methan für Untersuchungen herangezogen werden, dessen *r*-Werte im System mit Styrol ( $M_1$ ) von Wiley und Mayberry<sup>5</sup> bestimmt wurden:  $r_1 = 1.0$  und  $r_2 = 0.91$ .

Sie lassen eine wesentlich bessere Homogenität der Copolymerisate mit Styrol gegenüber solchen aus Styrol mit *p*- oder *m*-DVB erwarten, wie auch aus Fig. 1, in der die Abweichungen von der idealen Geraden im Copolymerendiagramm dieser drei binären Systeme in Abhängigkeit von der Monomerenzusammensetzung im Bereich 0 bis 20 Mol-% Vernetzer dargestellt sind, gut ersichtlich ist. Vor allem im Bereich niedriger Vernetzung, der für die Synthese von Ionenaustauschern besonders wichtig ist, sind die Abweichungen im System Styrol-Bis-(4-vinylphenyl)-methan wesentlich geringer als die von Styrol-*p*-DVB oder Styrol-*m*-DVB.

Ziel unserer Untersuchungen war es, festzustellen, ob auf der Basis eines Copolymerisates von Styrol mit Bis-(4-vinylphenyl)-methan ein stark saurer Kationen-

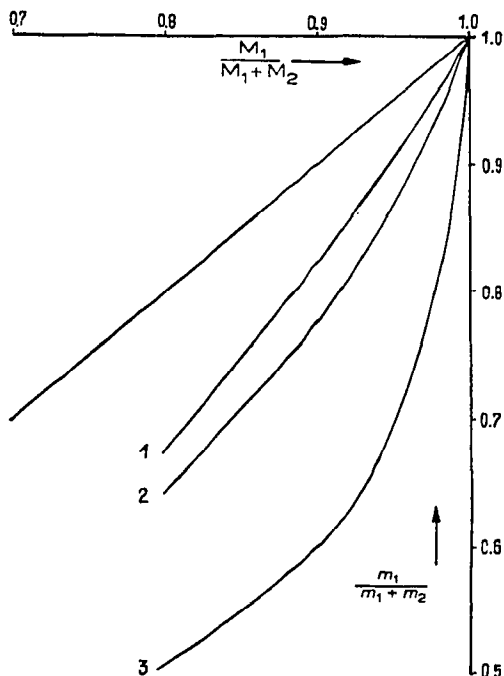


Fig. 1. Ausschnitt aus dem Copolymerendiagramm der drei binären Systeme. 1 = Styrol ( $M_1$ )-Bis-(4-vinylphenyl)-methan ( $M_2$ ); 2 = Styrol ( $M_1$ )-*m*-DVB ( $M_2$ ); 3 = Styrol ( $M_1$ )-*p*-DVB ( $M_2$ ).  $M_1/(M_1 + M_2)$  = Molenbruch des Monomeren 1;  $m_1/(m_1 + m_2)$  = Molenbruch des Polymeren 1.

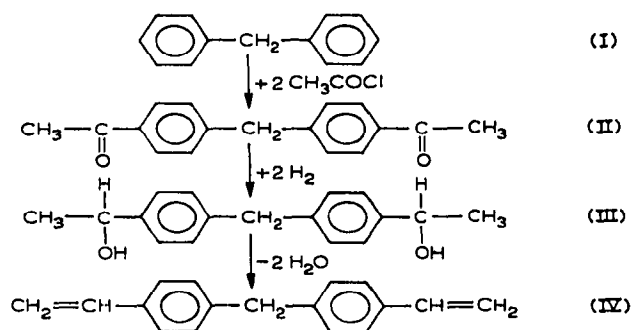
austauscher herstellbar ist, der eine bessere mechanische Festigkeit besitzt als Produkte auf Basis eines Copolymerisates von Styrol mit Divinylbenzol.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Synthese des Bis-(4-vinylphenyl)-methan

Die Darstellung des Bis-(4-vinylphenyl)-methan als Vernetzer für die Copolymerisation mit Styrol basiert im wesentlichen auf der Vorschrift, die bei Wiley und Mayberry<sup>5</sup> angegeben wird:

Ausgegangen wird vom Diphenylmethan (I), das nach Friedel und Crafts zur Bisacetylverbindung (II) acetyliert wird. Die Bisacetylverbindung (II) wird nach Meerwein-Ponndorf-Verley mit Aluminiumisopropylat zum entsprechenden Dicarbinol (III) reduziert und dieses durch Dehydratisierung in die Bisvinylverbindung (IV) überführt. Diese Reaktion wurde von uns nicht, wie in Lit. 5, katalytisch bei erhöhter Temperatur durchgeführt, sondern erfolgte nach Traynelis *et al.*<sup>6</sup> mit wenig konz. Schwefelsäure in Dimethylsulfoxid bei 180° in Anwesenheit von etwas Hydrochinon.



Das erhaltene Produkt wurde mit Isooktan extrahiert und nach Abdampfen des Extraktionsmittels der kristalline Rückstand aus Methanol und Äthanol umkristallisiert.

### Herstellung von Masecopolymerisaten

Die Herstellung der Copolymeren aus Styrol und Bis-(4-vinylphenyl)-methan erfolgte mit 0.15 Mol-% Azoisobuttersäuredinitril als Initiator nach der in Lit. 1 angegebenen Methode b in Reagenzglasern.

### Quellungsmessungen

Die Copolymeren aus Styrol und Bis-(4-vinylphenyl)-methan wurden nach der Zerlegung in einzelne Scheiben nach der in Lit. 1 bereits erläuterten Methode zur Messung der maximalen Aufnahme an Dichloräthan und der Ermittlung der Abweichung der Gleichgewichtsquellung  $Q$  innerhalb eines Stabes herangezogen.

Es wurden Stäbe aus Styrol und 3 Mol-% Bis-(4-vinylphenyl)-methan, sowie 6 Mol-% Bis-(4-vinylphenyl)-methan hergestellt, in Scheiben zerlegt und von den einzelnen Scheiben die Gleichgewichtsquellung in Dichloräthan bestimmt. Tabelle I

TABELLE I

GLEICHGEWICHTSQUELLUNG  $Q$  VON POLYMERISATSTÄBEN AUS 3 BZW. 6 MOL-% BVPM MIT STYROL UND 0.15 MOL-% AZOISOBUTTERSÄUREDINITRIL NACH ZERLEGUNG IN EINZELNE SCHEIBEN

Nr. der Scheibe	$Q$ (mg/g)	
	3 Mol-% BVPM	6 Mol-% BVPM
1	1690.5	1068
2	1706.5	1092
3	1704.5	1089
4	1691.0	1079
5	1708.5	1073
6	1700.0	1076
7	1705.5	1067
8	1703.0	1073
9	1705.0	—
Mittl. Quellung	1701.6	1077
$\Delta Q$	18	25

zeigt die gemessenen Werte für die mit 3 und 6 Mol-% Bis-(4-vinylphenyl)-methan (BVPM) vernetzten Copolymerisate.

Die maximale Quellungsdifferenz  $\Delta Q$  zwischen zwei Scheiben innerhalb eines Stabes wurde von uns als ein Mass für die Inhomogenität herangezogen.

#### *Herstellung von stark sauren Kationenaustauschern*

Die Herstellung von stark sauren Kationenaustauschern auf Basis Styrol und Bis-(4-vinylphenyl)-methan, sowie mit techn. DVB, erfolgte entsprechend den Vorschriften: Die Suspensions-Copolymerisationen wurden in einem Volumenverhältnis von wässriger zu öliger Phase wie 5:1 durchgeführt. In einem 1 l-Planschliffbecher mit Rührer, Kontaktthermometer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 1.5 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in 225 ml dest. Wasser gelöst, die wässrige Phase wurde unter Rühren auf 60° erwärmt. Dann wurde mit einer Lösung aus 0.525 g NaOH in 25 ml dest. Wasser, die langsam zugestropft wurde, Magnesiumhydroxid gefällt. Anschliessend wurde die ölige Phase, die aus den berechneten Mengen Styrol, Vernetzer und jeweils 0.125 Mol-% Initiator N bestand, zugegeben und mittels des Rührers eine Monomerenröpfchengrösse zwischen 0.3 und 0.8 mm eingestellt. Danach wurde das System mit einer Geschwindigkeit von 2.5° pro 15 min auf 95° hochgeheizt und weitere 4 h bei dieser Temperatur gehalten.

Das Copolymerisat wurde anschliessend von der wässrigen Phase getrennt, durch Waschen mit 5%iger Salzsäure von Magnesiumhydroxid befreit und im Trockenschrank 10 h bei 85° nachgehärtet. Das bei der Copolymerisation verwendete technische Divinylbenzol hatte die in Tabelle II angegebene Zusammensetzung.

Danach wurden die Copolymerisate wie folgt in stark saure Ionenaustauscher überführt: 25 g der Copolymerisate (Siebfraktion zwischen 0.3 bis 0.8 mm) wurden mit 20 g 1,2-Dichloräthan 2 h lang in einer Schliffflasche auf einer Rollbank vorgequollen und anschliessend mit 100 ml reiner 96%iger Schwefelsäure unter Rühren innerhalb 1 h auf 100° erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 6 h wurde die Schwefel-

TABELLE II

ZUSAMMENSETZUNG DES ZUR COPOLYMERISATION VERWENDETEN TECHNISCHEN DIVINYLBENZOL NACH GASCHROMATOGRAPHISCHER ANALYSE<sup>7</sup>

Substanz	Anteil (Gewicht-%)
<i>p</i> -Methylstyrol	4.0
<i>m</i> -Diäthylbenzol	9.1
<i>p</i> -Diäthylbenzol	2.9
Inden	0.6
<i>m</i> -Äthylstyrol	30.3
<i>p</i> -Äthylstyrol	5.9
<i>m</i> -Divinylbenzol	37.9
<i>p</i> -Divinylbenzol	9.3

säure über einer G-1-Glasfritte innerhalb von 1.5 h vom sulfierten Produkt abgesaugt, bevor das erkaltete Produkt mit einer kaltgesättigten Kochsalzlösung restlos hydratisiert wurde. Danach wurde der Austauscher mit dest. Wasser sulfat- und chloridfrei gewaschen und an der Luft getrocknet.

Zur Prüfung der mechanischen Beständigkeit der gefertigten Kationenaustauscher wurde folgende Methode der Abriebsbestimmung angewendet: 50 ml Ionenaustauscherharz der Fraktion 0.3–1.0 mm Durchmesser (Dmr) wurden zusammen mit 100 ml dest. Wasser 30 min in einer Kugelmühle (0.63 l Inhalt) mit 40 Kugeln (Dmr = 16 mm) und 40 Kugeln (Dmr = 11 mm) bei 150 rpm gerollt. Anschliessend wurde der Anteil unter 0.3 mm Dmr ermittelt, der als Abrieb angegeben wird:

$$\text{Abrieb (\%)} = \frac{\text{ml Harz unter 0.3 mm}}{\text{ml eingesetztes Ionenaustauscherharz}} \cdot 100$$

Die Bestimmung der Gesamtgewichtskapazität (GGK) der stark sauren Ionenaustauscher und die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte nach den bei Helfferich<sup>8</sup> beschriebenen Methoden. Tabelle III zeigt die Eigenschaftskennwerte der Kationenaustauscher aus Bis-(4-vinylphenyl)-methan und Styrol, während Tabelle IV die Eigenschaftskennwerte der vergleichbar aufgearbeiteten Kationenaustauscher auf Basis Styrol-techn. DVB enthält.

TABELLE III

EIGENSCHAFTSKENNWERTE DER KATIONENAUSTAUSCHER AUF BASIS STYROL-BIS-(4-VINYLPHENYL)-METHAN

Vernetzergehalt (Mol-%)	GGK (mequiv./g)	Wassergehalt (%)	Abrieb (%)
2	5.4	76.8	7.0
3	5.3	70.6	12.0
6	5.2	56.2	38.0
10	5.0	43.8	56.0

TABELLE IV

EIGENSCHAFTSKENNWERTE DER KATIONENAUSTAUSCHER AUF BASIS STYROL-TECHN. DIVINYLBENZOL

Vernetzergehalt (Mol-%)	GGK (mequiv./g)	Wassergehalt (%)	Abrieb (%)
2	5.3	77.0	12.0
3	5.3	68.6	40.0
6	5.0	53.1	76.0
10	5.0	43.0	98.0

## DISKUSSION

Ein Vergleich der Quellwerte der mit Bis-(4-vinylphenyl)-methan hergestellten Copolymerisate mit den Quellwerten von Copolymerisaten aus Styrol mit *m*- oder *p*-DVB oder techn. DVB<sup>9</sup> zeigt, dass die Heterogenität innerhalb der Polymerisatstäbe  $\Delta Q$  in folgender Reihenfolge abnimmt:

$$p\text{-DVB} > m\text{-DVB} > \text{techn. DVB} > \text{BVPM}$$

wie auch aus der Fig. 2 zu ersehen ist. Die Heterogenität  $\Delta Q$  ist sowohl bei 3 als auch bei 6 Mol-% BVPM am geringsten und entspricht damit den aus den Copolymerendiagramm (Fig. 1) ersichtlichen geringen Abweichungen, die eine hohe Homogenität der Vernetzungsstellen erwarten lässt.

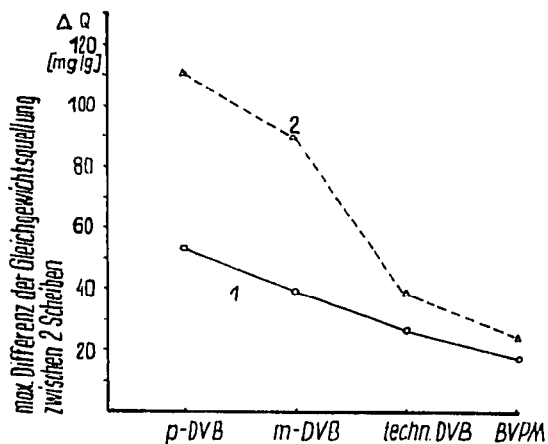


Fig. 2. Abhängigkeit der Inhomogenität innerhalb eines Copolymerenstabes von der Art der vernetzenden Komponente. Initiatorgehalt: 0.15 Mol-% Azoisobuttersäuredinitril. 1 = 3 Mol-% vernetzt; 2 = 6 Mol-% vernetzt.  $\Delta Q$  = maximale Differenz der Gleichgewichtsquellung zwischen zwei Scheiben.

Dies wird noch durch die Bestimmung der mechanischen Festigkeit von stark sauren Kationenaustauschern auf Basis Styrol-Bis-(4-vinylphenyl)-methan im Vergleich mit solchen auf Basis Styrol-techn. DVB bestätigt. Aus Fig. 3 ist zu entnehmen, dass die mechanische Festigkeit der Austauscher auf Basis Styrol-BVPM wesentlich höher ist gegenüber solchen auf Basis Styrol-techn. DVB, während sie

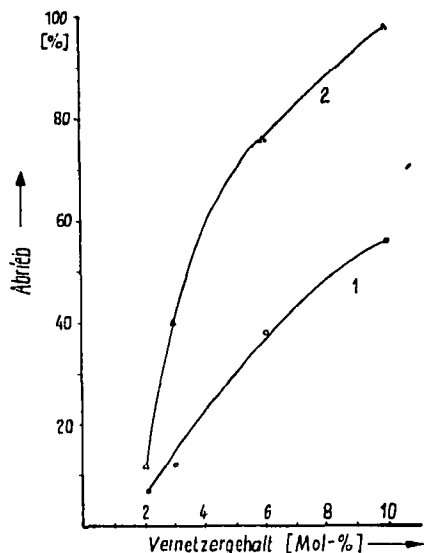


Fig. 3. Abhängigkeit der mechanischen Festigkeit von stark sauren Kationenaustauschern von der Art und Menge des Vernetzers. 1 = Styrol-Bis-(4-vinylphenyl)-methan; 2 = Styrol-techn. Divinylbenzol.

sich hinsichtlich Gesamtgewichtskapazität und Wassergehalt weitgehend gleichen (siehe Tabelle III und IV).

Stark saure Kationenaustauscherharze auf Basis Styrol-*p*-Divinylbenzol-Copolymeren bzw. auf Basis Styrol-*m*-Divinylbenzol-Copolymeren besitzen, wie wir in einer späteren Veröffentlichung zeigen werden<sup>9</sup>, noch geringere mechanische Festigkeiten als Produkte auf Basis von Styrol-techn. Divinylbenzol-Copolymeren.

Damit haben diese Versuche die These erhärtet, dass die wesentliche Ursache der Festigkeitsbeeinflussung von Polymerisationsionenaustauscherharzen schon in dem Reaktionsverhalten der Monomeren zueinander begründet ist, da Austauscher, die auf einem Copolymeren basieren, das eine weitgehend homogene Verteilung der Vernetzungsstellen aufweist, bessere mechanische Beständigkeiten besitzen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden stark saure Kationenaustauscherharze auf Basis von Copolymeren des Styrols mit Bis-(4-vinylphenyl)-methan hergestellt und ihre Eigenschaften, vor allem hinsichtlich der mechanischen Festigkeit, mit stark sauren Kationenaustauschern auf Styrol-techn. Divinylbenzol-Basis verglichen. Als Ursache für die bessere mechanische Festigkeit der mit Bis-(4-vinylphenyl)-methan hergestellten Austauscher wird der gleichmässiger Aufbau der vernetzten Copolymerenmatrix angesehen, der sich durch die günstigen *r*-Werte von Styrol und Bis-(4-vinylphenyl)-methan ergibt.

#### LITERATUR

- 1 G. Schwachula, *Symp. 30 Jahre Kunstharz-Ionenaustauscher, Leipzig, 4-7 Juni, 1968*, Akademie-Verlag, Berlin, 1970, S. 73-93.

- 2 G. Schwachula, F. Wolf und H. Gatzmanga, *Plaste Kaut.*, 17 (1970) 255.
- 3 R. H. Wiley und E. E. Sale, *J. Polym. Sci.*, 42 (1960) 491.
- 4 R. H. Wiley und B. Davis, *Polym. Lett.*, 1 (1963) 463.
- 5 R. H. Wiley und G. L. Mayberry, *J. Polym. Sci., Part A*, 1 (1963) 217.
- 6 V. J. Traynelis, W. L. Hergenrother, J. R. Livingstone und J. A. Valincenti, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 2377.
- 7 G. Schwachula, M. Henke und H. Seidenschnur, *Chem. Tech. (Leipzig)*, 22 (1970) 485.
- 8 F. Helfferich, *Ionenaustauscher*, Bd. 1, Verlag-Chemie, Weinheim, 1959, S. 81, 220.
- 9 G. Schwachula, zur Veröffentlichung vorgelegt.