

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ С ТИОЛЬНЫМИ И ТИОННЫМИ ГРУППАМИ

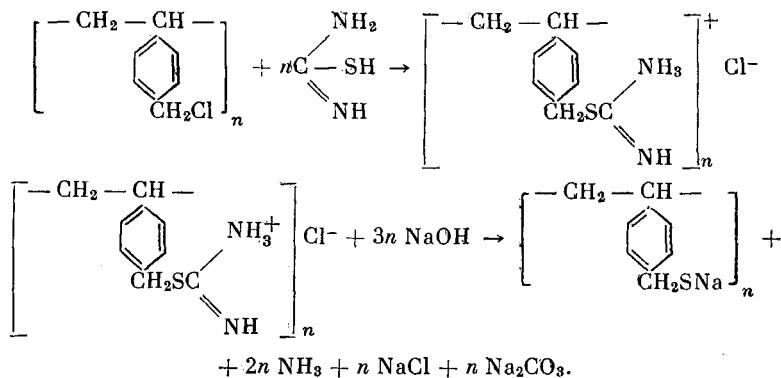
А. Б. Даванков, Е. В. Замбровская

Среди большого ассортимента синтезированных в настоящее время и применяемых в промышленности ионитов определенный интерес представляют полимеры, содержащие в своем составе тиольные (сульфгидрильные) ($-SH$) и тионные группы ($=S$). Такого рода соединения сетчатой или трехмерной структуры заслуживают внимания не только с точки зрения интересов аналитической химии, например, для отделения катионов четвертой и пятой аналитических групп от элементов первой и второй групп, но и с технологической стороны — для извлечения из растворов металлов, сульфиды которых трудно растворимы в воде. Большая энергия связи между ионами металла и комплексообразующими группами тиольных и тионных соединений создает благоприятные условия для определения и отделения малых количеств одного из ионов в присутствии большого количества других ионов.

В литературе [1—3] описано несколько способов получения ионитов такого типа, основанных на химических превращениях сополимеров стирола с дивинилбензолом (ДВБ). Эти смолы имеют ряд преимуществ перед смолами поликонденсационного типа: возможность получения сополимеров с различной проницаемостью макромолекулярных сеток, высокая химическая стойкость, получение ионитов в виде гранул правильной сферической формы и т. п.

Для получения сополимеров стирола с ДВБ, содержащих сульфгидрильные группы, нами было выбрано два метода: 1) обработка хлорметилированного сополимера раствором тиомочевины и 2) diaзотирование аминированного сополимера с последующим его ксантогенированием и гидролизом.

Предполагается, что механизм реакции образования сульфгидрильных соединений по первому способу состоит в следующем:



При получении высокомолекулярных нерастворимых в воде и органических растворителях ионитов мы исходили из продуктов хлорметилиро-

вания [4] гранульных сополимеров стирола с 2 и 4% дивинилбензола. Для облегчения взаимодействия хлорметилированных сополимеров стирола и ДВБ при дальнейшей их обработке раствором тиомочевины гранулы подвергали предварительному набуханию в диоксане. В зависимости от условий реакции содержание серы в конечных продуктах колебалось в пределах от 11,32 до 15,28% (см. табл. 1 и 2). Гидролиз продуктов взаимодействия хлорметилированных сополимеров с тиомочевиной осуществляли нагреванием с 5%-ным раствором щелочи. Выход конечного продукта составляет 70—85% от взятого хлорметилированного сополимера.

Сорбционную способность полученного ионита, содержащего функциональные группы — SH, определяли при помощи 0,1 н. раствора AgNO_3 в статических и динамических условиях при значениях рН среды в пределах от 2 до 6. Оказалось, что сорбционная способность катионита СДТ очень незначительно изменяется с изменением концентрации H^+ . Так,

Таблица 1
Условия и результаты взаимодействия хлорметилированных сополимеров стирола с дивинилбензолом (2%) и тиомочевиной

Реакционная среда	Продолжительность реакции, часы	Исходные компоненты, г		Выход конечного продукта, % от веса сополимера	Содержание серы в продукте реакции, %
		Хлорметилированный сополимер	Тиомочевина		
Вода	8	5	10	—	13,2
То же	16	5	10	—	14,7
»	24	5	10	—	13,89
»	8	5	30	—	14,43
Диоксан	4	5	10	—	12,72
То же	6	5	5	—	14,62
»	6	5	4	—	15,28
»	6	5	4	94,0	13,05
»	6	5	3	73,2	11,32
»	6	5	2	73,0	11,55
Вода	6	5	3	70,0	14,20
То же	6	5	3	83,0	14,22
»	6	4,07	2,44	78,1	14,58

Приложения:

- Обработку сополимера раствором тиомочевины проводили на кипящей водяной бане.
- В водной среде происходит значительное разрушение гранул сополимера.

при $\text{pH} = 6,1$ статическая обменная емкость составляет 3,38 мг-экв/г при $\text{pH} = 2,3$ —3,59 мг-экв/г. С целью проверки химической устойчивости смолы СДТ подвергали испытанию как таковую, а также после предварительной выдержки в течение 24 час. при комнатной температуре в 7 н. азотной кислоте; статическая емкость ее снизилась до 0,55 мг-экв/г.

Определение динамической обменной емкости смолы СДТ и ее способности регенерироваться проводили в стеклянной трубке диаметром 4 мм, в которую загружали 2,13 г смолы с влажностью 31,6%. 0,1 н. раствор AgNO_3 пропускали через смолу со скоростью 1,5—2 мл/мин. Отбирали пробы фильтрата по 25 мл и определяли остаточное содержание в них серебра по методу Фольгарда. Процесс сорбции ионов серебра чередовался с восстановлением их на смоле до металла. Восстановление ионов серебра на ионите служило, с одной стороны, средством для регенерации смолы с освобождением ее функциональных ($-\text{SH}$) групп, а с другой — средством концентрирования серебра на ионите в больших количествах. Восстановление осуществляли фильтрованием через адсорбционную ко-

лонку 10%-ного раствора гидросульфита или сульфита натрия. Процессу восстановления предшествовала всякий раз тщательная промывка ионита дистиллированной водой, до полного отсутствия в промывных водах ионов Ag^+ . Результаты опытов приведены в табл. 3.

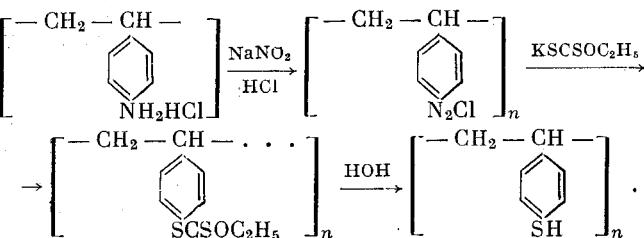
Из результатов, приведенных в табл. 3, следует, что применение 10%-ного раствора сульфита натрия в качестве восстановителя ионов серебра не обеспечивало полной регенерации смолы и ее динамическая обменная емкость по 0,1 н. AgNO_3 в процессе сорбции постепенно уменьшалась.

В случае применения в качестве восстановителя 10%-ного раствора гидросульфита натрия такого резкого падения динамической обменной емкости смолы СДТ по сравнению с первоначальной в последующих циклах сорбции не наблюдалось. После проведения восьми циклов сорбции и концентрирования серебра на ионите СДТ обменная емкость смолы сохранялась на достаточно высоком уровне, однако ни в одном из последующих циклов сорбции она не достигала первоначальной. Это говорит

о том, что при обработке смолы растворами восстановителей часть функциональных групп ионита оставалась блокированной и в последующих циклах сорбции в реакциях ионного обмена не участвовала.

Вторым методом, использованным нами для получения ионита, содержащего в молекулярной сетке сульфидильные группы, было диазотирование сополимеров аминостирола [5, 6] с ДВБ и последующее ксантогенирование полученного диазосоединения. Диазотирование полимера аминостирола, содержащего 11% азота и 2% ДВБ в качестве сшивающего агента, производили обработкой набухшего в 0,1 н. соляной кислоте сополимера избытком раствора HNO_2 при температуре $\sim 5^\circ$; полученное диазосоединение обрабатывали раствором этилксантогената калия в течение 10 час. Полученный таким образом ионит содержал от 5,16 до 6,10% связанной серы.

Предполагается следующая схема реакции:



При определении обменной динамической емкости смолы СНК при помощи 0,1 н. AgNO_3 было установлено, что из каждого 25 мл раствора за пять повторных циклов сорбции один грамм смолы извлекал 0,08–0,13 г серебра, считая на металлическое.

Восстановление Ag^+ и регистрацию сорбента осуществляли при помощи 10%-ного раствора сульфита натрия. Результаты опытов приведены в табл. 3. При применении в качестве восстановителя гидросульфита натрия, вместо сульфита натрия, понижение емкости смолы СНК от цикла к циклу становится менее значительным.

Кроме вышеописанных смол, полученных на основе сополимера стирола с ДВБ, нами была испытана смола ТН, синтезированная ранее на

Таблица 3

Результаты сорбции катионов серебра из 0,1 н. раствора AgNO_3

Номера циклов	Смола СДТ						Смола СНК						Смола ТН					
	Восстановитель 10%-ный $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$			Восстановитель 10%-ный Na_2SO_3			Восстановитель 10%-ный Na_2SO_3			Восстановитель 10%-ный $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$			Восстановитель 10%-ный $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$			Восстановитель 10%-ный $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$		
	Сорбировано из 0,1 н. раствора AgNO_3		Обнаружено Ag^+ в фильтре, г	Сорбировано из 0,1 н. раствора AgNO_3		Обнаружено Ag^+ в фильтре, г	Сорбировано из 0,1 н. раствора AgNO_3		Обнаружено Ag^+ в фильтре, г	Сорбировано из 0,1 н. раствора AgNO_3		Обнаружено Ag^+ в фильтре, г	Сорбировано из 0,1 н. раствора AgNO_3		Обнаружено Ag^+ в фильтре, г	Сорбировано из 0,1 н. раствора AgNO_3		Обнаружено Ag^+ в фильтре, г
	г на 1 г сухой смолы	% от веса сухой смолы		г на 1 г сухой смолы	% от веса сухой смолы		г на 1 г сухой смолы	% от веса сухой смолы		г на 1 г сухой смолы	% от веса сухой смолы		г на 1 г сухой смолы	% от веса сухой смолы		г на 1 г сухой смолы	% от веса сухой смолы	
1	0,33	33,3	3,08	0,09	0,27	27,2	2,52	0,15	0,23	22,7	2,10	0,16	0,29	29,2	2,70	0,35		
2	0,31	30,6	2,83	0,11	0,23	22,9	2,12	0,19	0,24	23,8	2,20	0,15	0,39	39,2	3,63	0,25		
3	0,29	29,3	2,71	0,13	0,24	24,0	2,22	0,18	0,14	14,1	1,30	0,25	0,34	33,8	3,20	0,30		
4	0,29	29,4	2,72	0,13	0,22	22,3	2,07	0,20	0,15	14,5	1,34	0,24	0,47	46,8	4,33	0,17		
5	0,29	29,1	2,70	0,13	0,22	22,2	2,06	0,20	0,14	14,3	1,32	0,25	0,48	48,0	4,44	0,16		
6	0,29	28,9	2,68	0,13														
7	0,29	28,8	2,67	0,13														
8	0,29	29,3	2,71	0,13														
Итого	2,38	238,7	22,10	0,98	1,18	118,6	10,99	0,92	0,90	89,4	8,26	1,05	1,97	197,0	18,30	1,23		

кафедре пластмасс МХТИ им. Д. И. Менделеева А. Б. Даванковым и В. М. Лауфер. Она представляет собой продукт поликонденсации мочевины, тиомочевины и меламина с формальдегидом. Исходя из литературных данных, указывающих на то, что тиомочевина вступает в реакцию



чаще в своей изоформе, т. е. в виде $\begin{array}{c} \text{C}-\text{SH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ смола ТН была испытана

нами как катионит при определении ее емкости по иону серебра из 0,1 н. AgNO_3 . Для этого 2 г смолы в гидроксильной форме с влажностью 45% загружали в колонку с внутренним диаметром 6 мм; высота слоя смолы 9,5 см. Смола до пропускания AgNO_3 была белой; по мере сорбции ионов серебра смола быстро чернела. Условия сорбции, восстановления и промывки смолы после каждого цикла оставались такими же, как и во всех предыдущих опытах. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Выводы

1. Путем химической обработки спицых сополимеров стирола с дивинилбензолом получены катионообменные смолы, содержащие в своем составе сульфидильные группы — SH.

2. Определены статическая и динамическая обменные емкости полученных сорбентов при различных значениях pH раствора. Динамическая обменная емкость, определенная по катиону Ag^+ из 0,1 н. раствора азотно-кислого серебра для смолы СДТ, составляла 2,7—2,8 мг-экв/г, для смолы СНК 2,13 мг-экв/г.

3. Для регенерации смол с целью концентрирования значительных количеств серебра в колонках предложен 10%-ный раствор гидросульфита натрия. На смоле СДТ за восемь циклов сорбции и восстановления было сконцентрировано 238,7% серебра от веса смолы или 22,1 мг-экв/г, считая на металлическое.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
29 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gregor, D. Dolar, C. Hoeschell, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 3675, 1955.
2. I. R. Parrish, Chem. and Industr., **18**, 137, 1956.
3. O. Lebovits, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 3675, 1955.
4. K. W. Pepper, H. M. Paisley, J. Chem. Soc., 1953, 4097.
5. H. Zeffman, J. Chem. Soc., 1950, 982.
6. А. Б. Даванков, Т. М. Бачиницер, С. Я. Борзенкова, Науч. докл. Вышней школы, 1959, № 2, 363.

INVESTIGATION INTO THE SYNTHESIS AND APPLICATION OF HIGH MOLECULAR COMPOUNDS CONTAINING THIOL AND THIONE GROUPS

A. B. Davankov, E. V. Zamurovskaya

Summary

In order to prepare sulfhydryl containing styrene-divinylbenzene copolymers two paths of synthesis were selected; namely, 1) treatment of the chloromethylated copolymer with a thiourea solution and subsequent hydrolysis and 2) diazotization of the aminated copolymer followed by xanthogenation and hydrolysis.

By means of the first method the sulfur content of the product (SDT cation exchanger) varied from 11 to 15%, depending upon the conditions of reaction. The yield was 70—80% of the weight of the added copolymer. The sorptive capacity of the SDT exchanger varied very little with pH of the solution.

With the aid of the second method the cation exchanger SNK containing 5.1 to 6.1% sulfur was obtained.

The dynamic exchange capacity determined with respect to the cation Ag^+ from a 0.1 N AgNO_3 solution was 2.7—2.8 meq/g for SDT and 2.13 meq/g for SNK. The sorption of silver ions was alternated with their reduction on the resin to the metal by means of a 10% hydrosulfite or sodium sulfate solution in order to regenerate the functional groups of the exchanger and concentrate silver in large amounts. On the exchanger SDT 238.7% silver with respect to the resin or 22.1 meq/g with respect to the metal was concentrated in the course of 8 sorption reduction cycles.