

УДК 541.64+678.745

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ НЕРАСТВОРИМЫХ СУЛЬФОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, С. Б. Макарова

В современной периодической литературе имеются лишь немногочисленные и весьма лаконичные сведения относительно способов получения полимерных сульфониевых соединений. Между тем нерастворимые сульфониевые соединения могут явиться весьма интересными ионообменными фильтрами для хроматографического разделения анионов из растворов смеси солей.

С этой целью было предложено синтезировать полимерные нерастворимые сульфониевые соединения поликонденсацией трианизилсульфоний-хлорида с параформальдегидом [1, 2], а также замещением атомов хлора в продуктах хлорметилирования полимеров стирола и дивинилбензола при реакции с диметилсульфидом [3, 4]. В последнем случае авторы указывают лишь, что замещение хлора следует проводить при комнатной температуре в течение 8—14 дней или при 80° в течение 6 час. в присутствии этанола [5]. В одних источниках приведены кривые потенциометрического титрования, указывающие на высокую основность этих сульфониевых соединений [3]. В других отмечается невозможность синтеза сульфониевых соединений в их гидроксильной форме ввиду малой стабильности ее [6].

В развитии наших исследований, направленных на создание способов получения различных аммониевых и фосфониевых соединений [11], мы считали целесообразным установить оптимальные условия синтеза нерастворимых сульфониевых соединений и изучить свойства этих новых полимеров.

Для синтеза полимерных сульфониевых соединений был выбран метод сульфонирования хлорметилированных сополимеров. Объектами исследований служили хлорметилированные сополимеры стирола с дивинилбензолом (СД) и стирола с дивинилом (СВ), набухаемость (в %) которых в ряде органических растворителей приведена ниже:

	СД	СВ
Диоксан	60	220
Дихлорэтан	60	200
Диметилформамид	80	240
Нитрометан	60	140
Диметилсульфоксид	40	160

Сульфонирование проводили диметилсульфидом, диэтанолсульфидом (тиодигликолем), диизопропилсульфидом и дибутилсульфидом.

Х а р а к т е р и с т и к а и с х о д н ы х р е а г е н т о в. Хлорметилированный СД — стекловидные гранулы сферической формы размером 0,25—0,5 мм. Содержание хлора 14,2%. Хлорметилированный СВ — упругие гранулы случайной формы размером 0,25—0,5 мм, с содержанием хлора 14%. Диметилсульфид, т. кип. 37,3°  $n_D^{20}$  1,433. Тиодигликоль, т. кип. 164—166°,  $n_D^{20}$  1,5161. Диизопропилсульфид, т. кип. 120—121°,  $n_D^{20}$  1,4381. Дибутилсульфид, т. кип. 182°,  $n_D^{20}$  1,4512.

Для установления влияния полярности растворителя на степень замещения атомов хлора в хлорметилированном СД при реакции с указанными выше сульфидами был проведен ряд синтезов при соотношении сополимер : сульфид, равном 1 : 3 молям\*.

В таблице обобщены результаты этих исследований.

Приведенные данные показывают, что во всех случаях степень замещения возрастает с повышением полярности растворителя. Для дибутилсульфида и диизопропилсульфида не удалось подобрать условий, обеспечивающих удовлетворительную степень замещения применительно к хлорметилированному сополимеру стирола и дивинилбензола. Соответствие результатов определения степени замещения по содержанию серы с результатами, полученными на основании титрования сульфониновых групп, указывает, что реакция не сопровождается побочными процессами присоединения атомов серы в каких-либо иных формах.

В дальнейших исследованиях в качестве растворителей в процессах сульфонирования были использованы нитрометан и диметилформамид. На рис. 1 приведены данные об установлении влияния молярных соотношений между сополимером СД и сульфидом на степень замещения атомов хлора в сополимере. Реакцию проводили при 35° в течение 35 час.

Рис. 2, а и б характеризуют кинетику сульфонирования хлорметилированного СД диметилсульфидом и тиодигликолом при различных температурах. Эти данные показывают, что с повышением температуры заметно возрастает скорость реакции сульфонирования, но резко снижается степень замещения атомов хлора на сульфидные группы. Сульфонирование в токе азота не привело к улучшению результатов.

Не было также установлено заметного влияния на скорость хлорметилирования таких катализаторов, как йодистая ртуть и йодистый натрий.

\* Моли сополимера рассчитывали на звено винилбензилхлорида.

Влияние полярности растворителя на процесс сульфонирования хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола диметилсульфидом, тиодигликолом, дибутилсульфидом и диизопропилсульфидом

Растворитель	Данольный момент φ, литературные ссылки	Степень замещения (% от теоретического) при взаимодействии с							
		диметилсульфидом		тиодигликолом		дибутилсульфидом		диизопропилсульфидом	
		по содержанию серы*	по результатам титрования 0,1 н. AgNO <sub>3</sub> **	по содержанию серы	по результатам титрования 0,1 н. AgNO <sub>3</sub>	по содержанию серы	по результатам титрования 0,1 н. AgNO <sub>3</sub>	по содержанию серы	по результатам титрования 0,1 н. AgNO <sub>3</sub>
Диоксан	0,45	1,44	1,26	18,8	18,5	9	0	0	0
Дихлорэтан	2,06	10,5	12	29,5	30	0,77	0,5	—	—
Нитрометан	3,17	35	35,8*	33	35	0,94	0	1,4	1,39
Диметилсульфоксид	3,85	41	39,5	37,5	37,5	2,25	2,9	1,34	1,36
Диметилформамид	3,82	42	41,8	36,8	41	2,9	—	1,5	1,67

\* Содержание серы установлено методом, описанным в [10]. \*\* Титрование проводили аргентометрическим методом; 1 г полимера заливали 50 мл 0,1 н. раствора AgNO<sub>3</sub> и через двое суток избыток его оттитровывали 0,1 н. раствором NH<sub>4</sub>CNS.

Хлорметилированный сополимер СБ обладает значительно более высокой набухаемостью в использованных растворителях, чем и объясняется более высокая скорость замещения в нем атомов хлора на сульфиды по сравнению с хлорметилированным СД (рис. 3, а и б). Однако степень замещения и в этом случае не превышает 55—60% от теоретического.

Заметное отличие в процессе сульфонирования хлорметилированного СБ от хлорметилированного СД наблюдается в случае реакции с диизопропил- и дибутилсульфидом. При сульфонировании хлорметилированного СД указанными реагентами не удается достигнуть замещения выше 2,3—2,8%. Сульфонированием хлорметилированного СБ при тех же условиях достигнута степень замещения, равная 33%, что, возможно, объясняется большей набухаемостью этого сополимера.

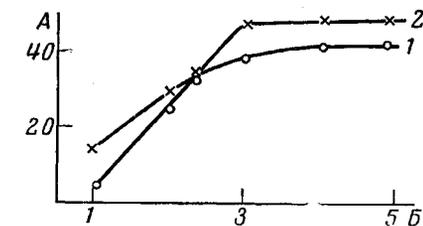


Рис. 1. Зависимость степени превращения хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола от соотношения исходных компонентов

1 — сульфонирование тиодигликолем; 2 — сульфонирование диметилсульфидом. По оси ординат: степень превращения, % от теоретического (А), по оси абсциссе: количество молей сульфида на 1 моль поливинилбензилхлорида в сополимере (Б)

СД представляют собой прочные сферические стекловидные гранулы желтого цвета, набухающие в воде на 10—15%; на основе хлорметилированного СБ — твердые, прочные гранулы неправильной формы, коричневого цвета, набухающие в воде на 120—140%.

При действии 4%-ного раствора щелочи четвертичные полимерные сульфониновые соединения не переводятся полностью в гидросильную

Полимерные сульфониновые соединения на основе хлорметилированного

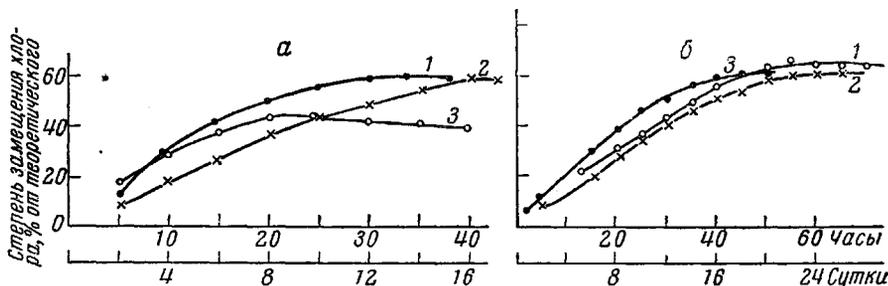


Рис. 2. Влияние продолжительности реакции на процесс сульфонирования хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола при разных температурах: а — диметилсульфидом; б — тиодигликолем

1 — при 20°, 2 — при 40°, 3 — при 60°

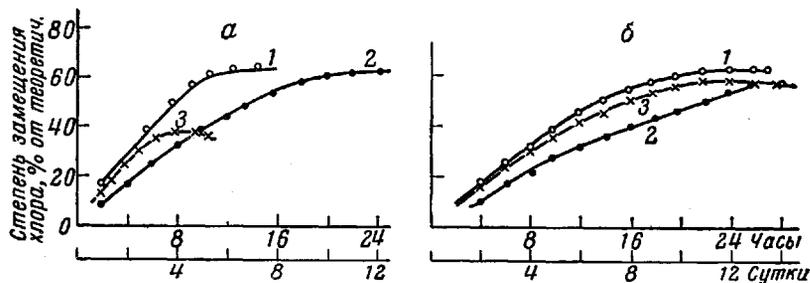


Рис. 3. Влияние продолжительности реакции на процесс сульфонирования хлорметилированного сополимера стирола и дивинила при разных температурах: а — диметилсульфидом; б — тиодигликолем

1 — при 20°, 2 — при 40°, 3 — при 60°



## SYNTHESIS OF INSOLUBLE POLYMERIC SULFONIUM COMPOUNDS

*E. B. Trostyanskaya*, *I. P. Losev*, *S. B. Makarova*

### S u m m a r y

Chloromethylated insoluble styrene copolymers can be converted into sulfonium compounds by the action of sulfides. The degree of substitution increases with increasing polarity of the solvent, reaching a value of 55—60%. The reaction rate augments as the lattice structure of the macromolecules loosens, the size of the radicals at the sulfur atom diminishes and the temperature falls. Hydroxyl groups in the radicals at the sulfur atom enhance the activity of the sulfide in substitution reactions. Polymeric sulfonated salts are quite stable, whereas the bases readily decompose. The polymers undergo anion exchange with salt solutions, the equilibrium constants being independent of pH over the range 1 to 7 and being determined by the anionic species of the polymeric salt and of the dissolved electrolyte. The least active are the sulfonium compounds with hydroxyl groups in the radicals of the sulfur atom.