

УДК 541.64+678.746

СИНТЕЗ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ  
СУЛЬФИРОВАНИЕМ ПОЛИСТИРОЛА*А. С. Тевлина, Е. Б. Тростянская*

За последнее время все большее внимание привлекает к себе своеобразное поведение растворов полимерных полиэлектролитов линейной структуры макромолекул [1—4].

К числу таких полиэлектролитов относятся полимеры и сополимеры ненасыщенных карбоновых кислот, ненасыщенных аминов, некоторые полимерные амфотерные соединения, содержащие amino- и карбоксильные группы. Полимерные растворимые полиэлектролиты, ионогенные группы которых сохраняют высокую степень диссоциации в широком интервале рН среды, исследованы крайне мало. Причиной этого является прежде всего отсутствие подобных полимеров. Полимеризация ненасыщенных соединений, относящихся к группе сильных кислот или оснований, связана с большими затруднениями, преодолимыми пока лишь в отдельных случаях. Введение ионогенных групп в структуру линейного полимера требует создания особых способов синтеза, предупреждающих межмолекулярное взаимодействие и образование нерастворимого полимера сетчатой структуры.

Многочисленными исследованиями доказана возможность достижения высоких степеней химических превращений введением разнообразных ионогенных групп в звенья набухающих сополимеров стирола, имеющих сетчатую структуру, что привело к созданию подавляющего большинства современных ионитов. Перенесение этого опыта на химические превращения полистирола требует в каждом отдельном случае подбора условий, предупреждающих межмолекулярное взаимодействие в полимере. Работ, посвященных химическим превращениям полистирола с целью получения растворимых полиэлектролитов, опубликовано очень мало. Имеются указания на возможность получения полимерных оснований хлорметилированием и последующим аминированием полистирола; несколько работ посвящено получению полисульфокислот сульфированием полистирола. Авторы этих работ указывают на то, что степень межмолекулярного взаимодействия возрастает с увеличением молекулярного веса полистирола и повышением концентрации раствора. Большое значение имеет и выбор сульфорирующего средства. Предлагается сульфировать серной кислотой или хлорсульфоновой кислотой.

Имеются указания на то, что сульфированием комплексом  $\text{SO}_3$ —диоксан получены водорастворимые полиэлектролиты с молекулярным весом до 200 000. Еще более мягкие условия сульфирования создаются применением комплекса  $\text{SO}_3$ —триэтилфосфат, что предупреждает межмолекулярное взаимодействие в полистироле, молекулярный вес которого превышает 5 000 000.

Мы попытались обобщить в табл. 1 все приведенные рекомендации по получению растворимых полистиролсульфокислот сульфированием полистирола.

Таблица 1

## Зависимость степени сульфирования полистирола от сульфлирующего реагента и условий реакции (по литературным данным)

Сульфлирующее средство	Молекулярный вес полистирола	[ $\eta$ ] полистирола	Условия реакции			Степень сульфирования, %	Литературная ссылка
			среда	температура, °C	длительность реакции		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	Дихлорэтан	140—200	от 5 мин. до 4 час.	Нерастворим в воде	[5]
HSO <sub>3</sub> Cl	100 000	—	O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>2</sub> , концентрация 7%	20	24 час.	75% звеньев моно- и 25% дисульфополистирола	[6]
SO <sub>3</sub>	—	—	CCl <sub>4</sub>	40	15 мин.	93	[7]
SO <sub>3</sub> + диоксан	100 000	—	Дихлорэтан	55	1 час.	43	[8]
SO <sub>3</sub> + диоксан	—	—	То же	50	3 часа	80	[9]
SO <sub>3</sub> + триалкилфосфат	100 000 до 5·10 <sup>6</sup>	От 2,3 до 11,8	» »	25	10 мин.	85	[10]

Неполнота сведений относительно условий получения растворимой полистиролсульфокислоты объясняет нашу попытку исследовать возможность получения этих полиэлектролитов в зависимости от молекулярного веса полимера и условий проведения реакций.

В качестве объектов сульфирования были использованы промышленный образец эмульсионного полистирола и промышленный образец блочного полистирола, а также образцы эмульсионного полистирола, полученного нами в лабораторных условиях. Характеристика этих полимеров приведена в табл. 2.

Таблица 2

## Характеристика полистирола в зависимости от метода получения

Образец №	Наименование образца	[ $\eta$ ] (бензол)	Молекулярный * вес (средний)
1	Эмульсионный полимер (промышленный)	6,5	1 500 000
2	Блочный полимер (промышленный)	1,6	250 000
3	Эмульсионный полимер	0,4	30 000
4	То же	0,2	12 000
5	» »	0,17	10 000
6	» »	0,09	4 000

\* Молекулярный вес рассчитан по формуле  $[\eta] = 2,27 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,72}$ .

Сульфирование проводили в среде дихлорэтана, используя растворы различной концентрации. В качестве сульфлирующего средства применяли серную кислоту уд. веса 1,84, хлорсульфоновую кислоту и серный ангидрид в диоксане. Сульфирование серной кислотой в присутствии катализатора или хлорсульфоновой кислотой проводили при соотношении полимера к кислоте по весу 1 : 4, в течение 4 час. при 60—65°.

Серным ангидридом сульфирование проводили при соотношении полимера к SO<sub>3</sub> по весу 1 : 4; SO<sub>3</sub> использовали в виде комплекса с диоксаном (при молярном соотношении 1 : 1), температура сульфирования 20°, длительность 4 часа.

Таблица 3

## Сульфирование эмульсионного полистирола

Сульфорирующий реагент	Концентрация раствора полимера, %	Водорастворимая фракция сульфополимера			
		выход, %	кислотное число, мэкв/г	содержание серы, %	степень сульфирования на число звеньев, %
Образец № 1					
Серная кислота	5	3,3	2,2	7,4	42,7
	10	1,5	2,0	6,6	38
	20	0,62	2,1	6,7	39
Хлорсульфоновая кислота	5	5,8	4,0	12,1	70
	10	2,4	3,2	10,2	59
	20	1,0	3,1	10,0	58
SO <sub>3</sub> —диоксан	5	9,4	4,0	13,0	76
	10	6,0	3,1	10,2	59
	20	4,6	3,8	11,9	62
Образец № 2					
Серная кислота	5	8,4	3,4	10,6	63
	10	7,0	4,9	15,7	91
	20	4,5	4,1	13,4	78
Хлорсульфоновая кислота	5	13,9	5,5	17,6	102
	10	11,7	4,0	13,0	76
	20	9,0	4,4	13,8	80
SO <sub>3</sub> —диоксан	5	56,0	5,1	16,2	94
	10	49,0	4,9	15,8	92
	20	30,0	4,9	15,8	92

Таблица 4

Сульфирование эмульсионного полистирола,  
полученного в присутствии различного количества телогена  
(Сульфирование проводили в растворе 5%-ной концентрации)

Образец полистирола, №	Сульфорирующий реагент	Водорастворимая фракция сульфополимера			
		выход, %	кислотное число, мэкв/г	содержание серы, %	степень сульфирования, %
3	Серная кислота	22	2,6	8,3	49
	Хлорсульфоновая кислота	34	3,0	9,6	58
	SO <sub>3</sub> — диоксан	69	3,1	11,8	68
4	Серная кислота	28	2,4	7,7	46
	Хлорсульфоновая кислота	41	3,8	12,1	62
	SO <sub>3</sub> — диоксан	85	4,9	15,2	88
5	Серная кислота	31	2,9	9,4	56
	Хлорсульфоновая кислота	48	4,4	14,8	80
	SO <sub>3</sub> — диоксан	89	5,4	17,0	99
6	Серная кислота	36	3,1	10,0	58
	Хлорсульфоновая кислота	49	4,1	13,2	78
	SO <sub>3</sub> — диоксан	96,6	5,45	17,3	100

После окончания сульфирования смесь нейтрализовали щелочью и многократной экстракцией водой извлекали водорастворимые компоненты. Водный раствор концентрировали упариванием и экстрагировали полистиролсульфонат натрия *n*-бутиловым спиртом.

Фильтрованием раствора на колонке, заполненной катионитом СДВ-3, переводили полистиролсульфонат натрия в полистиролсульфокислоту. После отгонки основной массы растворителя сушку полистиролсульфокислоты до постоянного веса осуществляли в вакуум-эксикаторах. Результаты сульфирования различных образцов полистирола приведены в табл. 3 и 4.

На рис. 1 приведена зависимость выхода водорастворимой фракции полистиролсульфокислоты от молекулярного веса полистирола и сульфлирующего реагента.

Во всех случаях проведения реакции, водонерастворимой частью является гелеобразный полимер с высокой степенью набухания, с кислотным числом от 2,0 до 3,8 мэкв/г и содержанием серы, превышающим содержание сульфогрупп в сополимере. Очевидно, часть поперечных связей между макромолекулами возникает в результате образования сульфоновых групп.

Водорастворимые фракции полистиролсульфокислот исследовали с целью установления их характеристической вязкости (рис. 2, а и б) в водных растворах и степени изменения величины характеристической

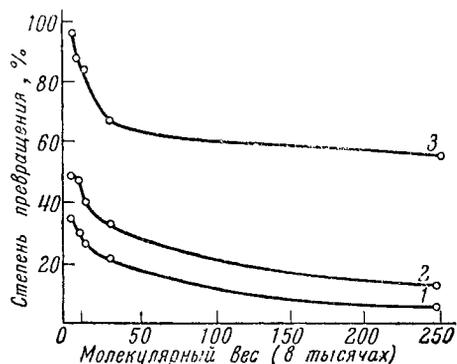


Рис. 1. Зависимость выхода водорастворимой фракции полистиролсульфокислоты от молекулярного веса полистирола и сульфлирующего реагента:

1 —  $H_2SO_4$ ; 2 — хлорсульфоновая кислота; 3 —  $SO_3$  — диоксан

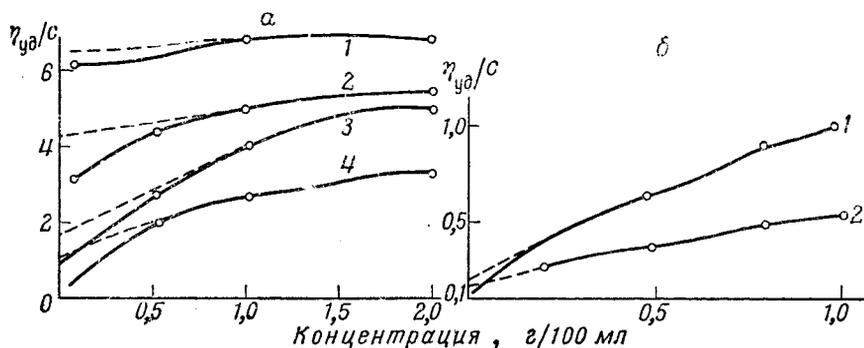


Рис. 2. Изменение величины характеристической вязкости в результате сульфирования в зависимости от молекулярного веса исходного полимера:

а: 1 — полистирол эмульсионный промышленный; 2 — полистиролсульфокислота, полученная сульфированием образца № 1; 3 — полистирол блочный промышленный; 4 — полистиролсульфокислота, полученная сульфированием образца № 2;

б: 1 — полистирол эмульсионный; 2 — полистиролсульфокислота, полученная сульфированием этого полистирола

вязкости в результате сульфирования в зависимости от молекулярного веса исходного полимера и сульфлирующего реагента при оптимальных условиях сульфирования. Результаты сведены в табл. 5.

## Выводы

1. С повышением молекулярного веса полистирола возрастает степень межмолекулярного взаимодействия в полимере и понижается выход растворимых продуктов химического превращения.

2. При одном и том же молекулярном весе полимера выход растворимых продуктов химического превращения возрастает с понижением концентрации полимера в реакционной среде.

Изменение величины характеристической вязкости в зависимости от сульфлирующего реагента и молекулярного веса полистирола

Образец полистирола, №	Сульфлирующий реагент	Характеристическая вязкость $[\eta]$ полистиролсульфокислоты	Образец полистирола, №	Сульфлирующий реагент	Характеристическая вязкость $[\eta]$ полистиролсульфокислоты
1	Серная кислота	2,0	3	Серная кислота	0,09
	Хлорсульфоновая кислота	3,2		Хлорсульфоновая кислота	0,08
	SO <sub>3</sub> — диоксан	4,3		SO <sub>3</sub> — диоксан	0,18
2	Серная кислота	0,4	6	Серная кислота	0,03
	Хлорсульфоновая кислота	0,5		Хлорсульфоновая кислота	0,03
	SO <sub>3</sub> — диоксан	1,1		SO <sub>3</sub> — диоксан	0,09

3. Сульфирование полистиролов вплоть до фракций с молекулярным весом 300 000 при помощи серной кислоты мало приемлемо вследствие низкого выхода растворимой полистиролсульфокислоты.

4. Сульфированием полистирола с молекулярным весом 30 000 комплексом SO<sub>3</sub>—диоксан можно достигнуть полного его превращения в растворимую полистиролсульфокислоту. Для полимеров с молекулярным весом 500 000 выход растворимой фракции полистиролсульфокислоты достигает всего 9,4%.

5. Характеристическая вязкость полистиролсульфокислоты во всех случаях ниже характеристической вязкости исходного полистирола.

6. Резкое понижение величины характеристической вязкости в процессе сульфирования полистирола серной кислотой можно объяснить в данном случае более глубокой деструкцией полимера.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
18 I 1962

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. Thomas, L. H. Wilfried, J. Polymer Sci., 47, 219, 1960.
2. Г. Л. Масленкова. Коллоидн. ж., 22, 615, 1961.
3. A. S. Michaels, Industr. and Engng. Chem., 46, 1485, 1954.
4. U. P. Strauss, R. M. Fuoss, J. Polymer Sci., 8, 593, 1952.
5. H. H. Roth, Industr. and Engng. Chem., 49, 1320 1957.
6. Англ. пат. 825422, 1959; Chem. Abstrs, 54, № 9, 1960.
7. K. Gärther, K. Efer, Maktomolek. Chem., 36, 133, 1960.
8. Пат. США 2533210, 1950; Chem. Abstrs, 45, № 24, 1951.
9. F. T. Woll, L. E. Beste, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1761, 1947.
10. A. F. Turbak, Химия и технол. полимеров, 1961, № 11, 61.

#### SYNTHESIS OF SOLUBLE POLYELECTROLYTES BY SULFONATION OF POLYSTYRENE

*A. S. Tevlina, E. B. Trostyanskaya*

#### Summary

The incorporation of ionogenic groups into linear polymers requires special synthetic conditions in order to avoid intermolecular interaction with the formation of insoluble polymers. In a study of the conditions for the sulfonation of polystyrene of various molecular weights by sulfuric acid, chlorosulfuric acid and a SO<sub>3</sub>-dioxane complex, it has been found that the yield of soluble fraction of polystyrenesulfonic acid increases with fall in molecular weight of the polymer and increasing degree of dilution of the reaction mixture. The highest yield of soluble polymer for all fractions of polystyrene was obtained by using the SO<sub>3</sub>-dioxane complex and the lowest, with sulfuric acid. The intrinsic viscosity of polystyrenesulfonic acid is lower than that of the initial polystyrene, the greatest fall being observed on sulfonation with sulfuric acid, owing to the more far-going degradation processes.