

УДК 678.01:53

**ЭЛЕКТРОНООБМЕННИКИ
НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ВОЛОКОН**

C. A. Буринский, Л. А. Вольф, А. И. Мес

Как известно, высокомолекулярные соединения, содержащие гидроксильные, карбоксильные, аминные и тиольные группы, могут быть превращены в привитые сополимеры путем реакций поликонденсации [1].

Большой интерес в этом отношении представляют гидроксилсодержащие природные и синтетические полимеры, которые легко могут быть модифицированы также и путем прививок.

Методом привитой поликонденсации были получены соответствующие электронообменники гидрохинонового, пиракатехинового и пирогаллового типа на основе гидроксилсодержащих волокон, а именно: поливинилспиртовых, целлюлозных и гидратцеллюлозных.

Прививку к волокнам из гидроксилсодержащих полимеров проводили в нагретой до 70° реакционной смеси, состоящей из 1,5% гидрохиона (пиракатехина, пирогаллола), 1,5—3% формальдегида, 10—20% ортофосфорной кислоты, 10—15% сульфата натрия и 60—65% воды; модуль ванны 40, время обработок — 40—70 мин.

После прививок волокна были подвергнуты экстракции ацетоном в аппарате Сокслета для полного удаления образующегося побочного гомополиконденсата. При этом следует отметить, что количество последнего в случае использования в качестве катализатора реакции ортофосфорной кислоты весьма незначительно. После нескольких часов экстракции дальнейшая обработка ацетоном не сопровождалась изменением как окислительно-восстановительной емкости, так и привеса волокна. Последний после экстракции обычно составлял от 10 до 50%, что уже само по себе является свидетельством образования химической связи между поливинилспиртовым волокном и полиметиленгидрохиноном (пиракатехином, пирогаллом). Это подтверждает и то обстоятельство, что привес волокна по достижении определенной продолжительности обработки в дальнейшем остается постоянным, тогда как образование гомополиконденсата в растворе продолжает нарастать во времени.

Высокая окислительно-восстановительная емкость образцов волокон (1,5—4 мг-экв/г), незначительное снижение емкости при регенерации из цикла в цикл, а также результаты исследования химического строения полученных волокон-электронообменников подтверждают образование привитых полимерных цепей.

Процесс прививок может происходить по различным механизмам. На первой стадии процесса может происходить образование метилол- и диметилолпроизводных многоатомных фенолов и конденсация последних с гидроксильными группами соответствующих волокон. Далее реакция поликонденсации протекает уже на волокне с образованием привитой полимерной цепи.

Не исключен и другой механизм прививки. Так, на первой стадии процесса прививки возможно образование полуацеталей, которые затем реагируют с многоатомными фенолами (или метилолпроизводными многоатомных фенолов), в результате чего начинается рост привитой полимерной

цепи. Не менее возможна и конденсация гидроксильных групп волокон с концевыми метилольными группами растущих цепей гомополиконденсатов.

Скорее всего, образование привитого сополимера происходит по всем перечисленным выше схемам.

Вследствие чрезвычайной способности метилольных групп, являющихся концевыми группами привитых полимерных цепей, возможно образование полимерных спшивок между макромолекулами поливинилспиртовых волокон.

Одновременно с процессом прививок протекает побочный процесс образования гомополиконденсатов. Как известно, эти полимеры имеют низкий молекулярный вес и хорошо растворимы в органических растворителях [2].

Путем определения свободных гидроксильных групп выяснялось строение полученных волокон-электрообменников. Для определения использовали образцы редокс-волокон на основе поливинилового спирта с привитыми полиметиленгидрохиноном и полиметиленпиракатехином. Проведение аналогичных опытов с волокнами пирогаллового типа осложняется вследствие затруднений, связанных с удалением гомополиконденсата. Последний, как оказалось, имеет не линейную, а сетчатую структуру типа резита и нерастворим в обычных органических растворителях.

Для изучения строения проводили определение полной статической окислительно-восстановительной емкости редокс-волокон, количества свободных гидроксильных групп у исходного волокна и волокон с электрообменными свойствами, количества гидроксильных групп, занятых в виде поливинилформала, а также количества концевых первичных спиртовых групп привитых полимерных цепей. На основании этих данных вычисляли среднее количество гидроксильных групп, занятых привитыми полимерными цепями и полимерными спшивками, а также рассчитывали среднюю степень поликонденсации привитых цепей.

Полную статическую емкость редокс-волокон определяли на примере восстановления трехвалентного железа ($0,05$ н. раствор FeCl_3 в $0,2$ н. H_2SO_4) в двухвалентное, которое затем оттитровывали бихроматом.

Содержание свободных гидроксильных групп в исходном термообработанном (при 220° в течение 5 мин.) поливинилспиртовом волокне, а также число свободных гидроксильных групп в волокнах-электрообменниках определяли этерификацией фталевым ангидридом в безводном пиридине. Использование фталевого ангидрида обусловлено тем, что последний в среде пиридина не реагирует с оксигруппами полифенолов, но этерифицирует первичные и вторичные спиртовые группы [3]. За основу была принята методика Григорьева [4]. Этетификацию вели при 130° в течение 6 час.

Количество гидроксильных групп, связанных в виде ацетала формальдегидом, определяли после отгонки последнего с водяным паром при нагревании в 20% -ной серной кислоте гидроксимарковым методом.

Для определения числа концевых первичных гидроксильных групп у привитых полимерных цепей была использована реакция тозилирования. Предварительно набухшие в пиридине образцы редокс-волокон обрабатывали раствором n -толуолсульфохлорида в пиридине (13 г n -толуолсульфохлорида в 50 мл пиридина) при $3-5^\circ$ в течение 24 час. Первичные спиртовые группы в этих условиях тозилируются полностью. После тозилирования образцы волокон экстрагировали ацетоном и высушивали в вакууме при 60° , затем помешали в ампулы с раствором роданида калия в ацетоне (5 г KCNS в 50 мл ацетона). Перед запаиванием ампулы многократно вакуумировали и промывали свободным от кислорода азотом. Обработку вели в воздушном термостате при 130° в течение 2 час.

По содержанию азота, определенному методом Кельдаля, рассчитывали число гидроксильных групп, занятых привитыми полимерными цепями. Результаты опытов сведены в таблицу.

При определении количества гидроксильных групп, занятых образовавшимся поливинилформалем, электронообменное поливинилспиртовое волокно не полностью растворялось в серной кислоте при отгонке формальдегида с водяным паром, как это имеет место в случае формализованного волокна винол, причем вес остатка тем больше, чем выше степень прививок. Нерастворившаяся часть волокон обладала значительной емкостью, относительное значение которой на 150—200 % превышало полную емкость исходного волокна и составляла в абсолютном выражении 2,5—6 мг-экв/г.

Анализ функциональных групп электронообменных волокон

Тип волокна	Привес, %	Полная обменная емкость, мг-экв/г	Теоретическая емкость, мг-экв/г	Количество гидроксильных групп						Средняя степень поликонденсации привитых цепей	
				связано в виде ацетата, %/вес.	%/мол.	свободных, %/вес.	%/мол.	первичных концевых, %/вес.	%/мол.	полимерными спиреками, %/вес.	%/мол.
Исходное термообработанное поливинилспиртовое волокно	—	—	—	—	35,2 91,1	—	—	—	—	—	—
Электронообменное поливинилспиртовое волокно гидрохинонового типа	18	1,3	1,9	8,4 21,8	26,4 68,5	1,3 3,4	0,3 0,8	1,6 4,2	3,8	2,6	
Электронообменное поливинилспиртовое волокно пирокатехинового типа	26	2,4	3,1	8,7 22,5	26,8 67,8	2,0 5,3	0,3 0,8	2,4 6,1	4,2	3,3	

Привитые волокна обладают значительной устойчивостью не только к кислотам, но и к щелочам, что можно принять как еще одно указание на наличие простой эфирной связи между гидроксилсодержащим полимером и привитыми цепями. Так, при щелочном омылении 10 % NaOH в течение суток образцы электронообменных волокон сохранили от 25 до 80 % исходной емкости.

Как показали исследования, наравне с реакцией привитой сополиконденсации протекает процесс ацеталирования волокна, причем количество гидроксильных групп, занятых формальдегидом, оказывается значительно выше того количества, которое блокируется привитыми цепями. Тем не менее образовавшегося поливинилформала оказывается недостаточно для того, чтобы предотвратить сильное набухание волокон в кипящей воде.

Несколько большее число привитых полимерных цепей у образцов пирокатехинового типа объясняется, по всей вероятности, большей скоростью реакции формальдегида с пирокатехином, чем с гидрохиноном. В свою очередь это обстоятельство, видимо, может влиять на увеличение степени набухания волокон с привитым полиметиленпирокатехином и повышение скорости реакций окисления — восстановления.

Так, редокс-волокна пирокатехинового типа восстанавливают ионы Fe^{3+} в 2—3 раза быстрее, чем аналогичные образцы электронообменных волокон гидрохинонового типа.

Выводы

1. Разработан метод привитой сополиконденсации гидроксилсодержащих волокон с формальдегидом и многоатомными фенолами и получены образцы волокон с электронообменными свойствами.

2. При изучении строения волокон показано образование как привитых полимерных цепей, так и некоторого количества полимерных спицок.

3. Показано, что привитые волокна обладают значительной устойчивостью к действию кислот и щелочей.

Ленинградский институт
текстильной и легкой
промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
12 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Цереза, Блок- и привитые сополимеры, Изд. «Мир», М., 1964.
2. И. П. Лосев, Е. В. Тростянская, Химия синтетических полимеров, Госхимиздат, 1960.
3. Аналитическая химия полимеров, Изд. иностр. лит., 1963.
4. А. П. Григорьев, Практикум по технологиям полимеризационных пластмасс, Изд. «Высшая школа», 1964.

ELECTRON EXCHANGERS BASED ON HYDROXYLCONTAINING FIBERS

S. V. Burinskii, L. A. Wolf, A. I. Meos

Summary

It was developed the method of graft-copolycondensation of hydroxylcontaining fibers with polyatomic phenols (hydroquinone, pyrocatechol, pyrogallol) and electron exchange fibers were prepared. The fiber redox capacity is of 1,5—4 mg.-equiv/g. The structure of electron exchangers was studied and it was found that the grafted polymer chains partly form intermolecular crosslinks. The electron exchange fibers possess considerable resistance to acids and alkalies.