

УДК 678-13 : 678.01 : 54 : 678.746

**СУЛЬФОКАТИОНИТЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА  
И *n*-ДИВИНИЛБЕНЗОЛА**

***E. B. Тростянская, С. Б. Макарова, Т. А. Аптова,  
Н. М. Виноградова***

Воспроизводимость результатов анализа или разделения сложной смеси электролитов методом ионообменной хроматографии возможна лишь при строгой стандартизации структуры и свойств ионообменных смол. Особо точное воспроизведение структуры ионита требуется в случае разделения ионов с малоотличающимися константами обмена или в тех случаях, когда ионит применяется в качестве ионитового сита [1]. Ионообменные свойства ионита и строение его макромолекулярной сетки характеризуются концентрацией в нем ионогенных групп, набухаемостью, плотностью, скоростью установления ионообменного равновесия, проницаемостью его сетки для ионов различного размера. Сульфокациониты обычно изготавливают сульфированием сополимеров стирола и дивинилбензола (КУ-2, СДВ-3). Дивинилбензол, применяемый для сополимеризации, представляет собой технический продукт дегидрирования изомеров диэтилбензола, содержащий, помимо изомеров дивинилбензола, изомеры винилэтилбензола и не вступившие в реакцию изомеры диэтилбензола [2]. Дозировку продуктов в сополимеризации проводят по суммарному количеству изомеров дивинилбензола в нем, хотя только *n*-изомер в полной мере способствует образованию сетчатого сополимера [3]. Таким образом, в зависимости от состава технического дивинилбензола изменяется количество поперечных связей и число дефектов в сетчатой структуре сополимера, а следовательно, не воспроизводится набухаемость ионита, кинетические характеристики ионного обмена и проницаемость геля для обменивающихся ионов.

Сульфирование гранул сополимера проводят хлорсульфоновой или серной кислотами, с предварительным набуханием в дихлорэтане. В обоих случаях в сетчатом сополимере возможно появление дополнительных поперечных сульфоновых мостиков, число которых определяется степенью набухания сополимера и выбранными режимами сульфирования.

Для устранения причин, приводящих к невоспроизведению структуры ионитов, были получены сополимеры стирола, очищенного от ингибиторов ( $n_D^{20}$  1,5462) с *n*-изомером дивинилбензола (*n*-ДВБ) (т. пл. 30°,  $n_D^{40}$  1,5828). Сополимеризацию проводили 3 часа при 80°. Гранулы сополимера 0,1—0,25 мм сульфировали в течение 3 час. серной кислотой при 80°, предварительно подвергнув их набуханию в дихлорэтане. Соотношение сополимера и серной кислоты определяется содержанием звеньев дивинилбензола в сополимере. При 2%-ном содержании *n*-ДВБ соотношение сополимера и серной кислоты по весу равно 1:10, при 5%-ном — 1:6, при 10%-ном — 1:5.

Скорость достижения оптимальной степени сульфирования также определяется количеством звеньев *n*-ДВБ в сополимере.

Концентрацию сульфогрупп (кислотное число) определяли титрованием; набухаемость сополимера и сульфокатионита — замером диаметра сухих и набухших гранул (каждый раз на 30 гранулах) при 45-кратном увеличении. Предельную проницаемость набухшего сополимера определяли по предельному числу вязкости [2] в дихлорэтане полистирола, проникающего в него из 0,3%-ного раствора после установления равновесия; предельную проницаемость ионита — емкостью по отношению к различным четвертичным аммониевым солям.

Таблица 1

**Плотность, коэффициент набухания и проницаемость сополимеров стирола с *n*-ДВБ  
(Плотность сополимера 1,04 г/см<sup>3</sup>)**

Количество <i>n</i> -ДВБ в сополимере, %	Коэффициент набухания в дихлорэтане	Предельная проницаемость сополимера *
2	3,48	0,19
4	2,60	—
5	2,06	0,15
8	1,90	—
10	1,63	0,13

\* Предельная проницаемость сополимера выражена по характеристической вязкости полистирола в дихлорэтане  $[\eta] = \eta_{уд}/c$ ; концентрация полистирола (*c*) в дихлорэтане — в г/100 мл.

Ниже приведены свойства полученных сополимеров и сульфокатионитов аналитического назначения (КРС) на их основе, которые мы рекомендуем применять в аналитической практике и ионообменной хроматографии.

В табл. 1 приведены результаты определения коэффициента набухания, плотности и степени проницаемости сополимеров стирола с различным количеством *n*-ДВБ, использованных нами для синтеза сульфокатионитов.

Для иллюстрации влияния способа сульфирования на изменение сетчатости сополимера, т. е. на его набухание и проницаемость, в табл. 2 приведены результаты определения кислотного числа и коэффициента набухания катионитов, полученных сульфированием гранул (предварительно набухших в дихлорэтане) серной или хлорсульфоновой кислотами. Результаты показывают, что сульфирование хлорсульфоновой кислотой сопровождается образованием большего количества химических узлов, чем в случае сульфирования серной кислотой. По мере возрастания числа звеньев *n*-ДВБ в сополимере повышается жесткость полимерной сетки, и вероятность образования дополнительных поперечных мостиков в процессе сульфирования понижается.

В недавно опубликованной работе [4] приведены данные о набухании в воде сульфокатионитов, полученных сульфированием серной кислотой сополимеров стирола и *n*-ДВБ. Хорошее совпадение результатов, приведенных в табл. 2, показывает, что использование для синтеза ионитов сополимеров стирола с *n*-ДВБ позволяет достигнуть полной воспроизведимости структуры полимерной сетки и что она мало изменяется во время сульфирования ее серной кислотой, несмотря на различие в режимах. Для установления степени проницаемости (т. е. размера микропор) сульфокатионитов, набухших в воде, была проверена емкость поглощения их по аммониевым солям с органическими радикалами различной структуры и размера (табл. 3).

Аналогичные исследования были проведены ранее для сульфосополимеров, полученных на основе стирола и технического ДВБ [5]. Сопоставление этих данных указывает на несомненное различие в структуре полимерных сеток, которое становится все более заметным с увеличением размера иона, проникающего в смолянную фазу. Полимерная сетка, полученная при применении технического ДВБ, более проницаема, чем при применении *n*-ДВБ.

Таблица 2

**Кислотное число и коэффициент набухания  
сульфокатионитов в зависимости от способа сульфирования  
сополимера**

Содержание <i>n</i> -ДВБ в сополимере, %	Кислотное число сульфокатионита, мг-экв/г *	Коэффициент набухания в воде сульфокатио- нита, мл/мл **
2	5,4/5,4	6,0/4,3
2	5,3	5,98
4	5,2	3,10
4	5,3	3,13
5	5,2/5,2	3,0/2,7
8	5,2	2,0
8	5,3	1,9
10	4,6/4,9	1,8/1,8

\* Числитель характеризует катионит, полученный сульфированием серной кислотой, знаменатель — хлорсульфоновой кислотой.  
\*\* Эти данные заимствованы из работы [4].

Сведения о проницаемости сетки дополнены исследованием кинетики процесса ионного обмена по отношению к тетраметил- и триметилцетиламмониевым ионам (см. рисунок). Результаты свидетельствуют о существенном различии в среднем размере микропор набухшего ионита в зависимости от содержания в полимерном каркасе звеньев *n*-ДВБ, создаю-

Таблица 3

**Степень проницаемости ионитов по органическим ионам \***

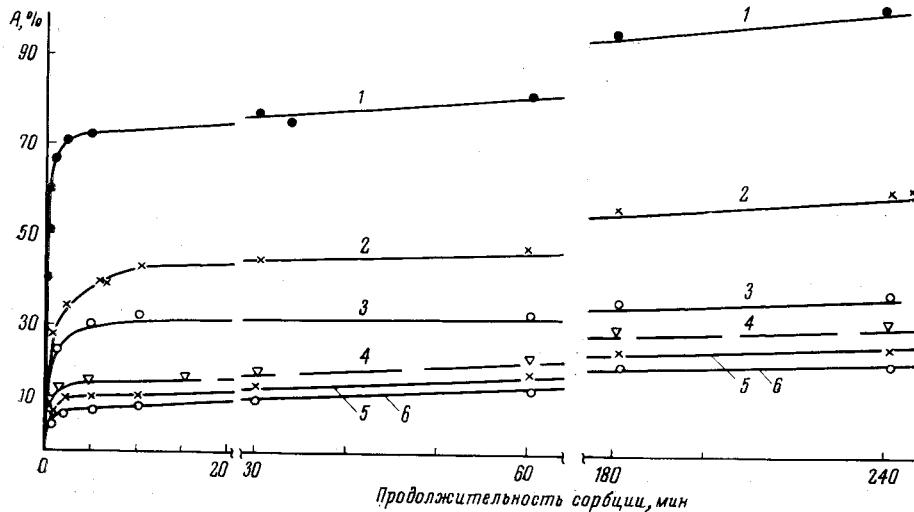
Органический ион	Мол. вес иона	рН раствора	Емкость поглощения, % от емкости к иону Na <sup>+</sup> **		
			KPC-2	KPC-5	KPC-10
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	74	7,6	100/100	86,0/90,0	70,0/69,0
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	130	7,5	100/100	83,0/87,0	70,0/63,0
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	242	6,2	71,0	66,0	51,5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> >N <sup>+</sup>	136	6,6	80,0	67,5	65,5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> >N <sup>+</sup>	150	5,8	82,5/100	75,5/94	76,0/80
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> >N <sup>+</sup>	284	9,4	28,6/74	26,0/48	20,0/10

\* Сорбция из 0,02 н. растворов.

\*\* Цифры в знаменателе заимствованы из работы [5].

щих химические узлы полимерной сетки. Кинетические характеристики показывают, что доступность ионогенных групп в гранулах одного и того же ионита различна. Наряду с легко доступными ионогенными группами, реакция с которыми проходит в течение первых 3–5 мин. контакта ионита с раствором, имеются ионогенные группы с различной степенью доступности, поэтому емкость поглощения непрерывно возрастает в течение последующих нескольких часов ионного обмена. Даже по отношению к такому, сравнительно малому иону как тетраметиламмоний число

легко доступных групп в редкосшитом катионите КРС-2 составляет всего 70 %. Нельзя предположить, что легкая доступность 70 % ионогенных групп вызвана тем, что все они расположены на внешней поверхности. Этому противоречит то, что для триметилцетиламмониевого иона количество легкодоступных ионогенных групп того же ионита составляет 13 % и то, что трещины в гранулах не были обнаружены при оптическом их исследовании после подкрашивания. Число легкодоступных групп в катионите КРС-10 значительно меньше, чем в катионите КРС-2, но отличие



Сорбция  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  на сульфокатионите: 1 — КРС-2, 2 — КРС-10; сорбция  $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}^+$  на сульфокатионите: 3 — КРС-2T40, 4 — КРС-2, 5 — КРС-10T40, 6 — КРС-10.  $A$  — поглощение аммониевых ионов по отношению к иону  $\text{Na}^+$  (из  $\text{NaCl}$ )

в легкой доступности по отношению к тетраметил- и триметилцетиламмониевым ионам не столь велико. Проведенные исследования свидетельствуют о большой неоднородности структуры полимерной сетки гранул катионита даже в том случае, когда для его синтеза использован *n*-ДВБ. Неоднородность структуры может быть следствием неравномерного распределения звеньев *n*-ДВБ в сополимере, неравномерного распределения вторичных химических узлов, возникших в процессе сульфирования. Наиболее вероятным мы считаем последнее предположение, опираясь на следующие соображения. Полимеры сетчатой структуры, сетки которых образуются в присутствии малого количества мостикообразующего мономера (в данном случае *n*-ДВБ), имеют большее количество физических узлов и петель по сравнению с полимерными сетками, содержащими повышенное число мостикообразующего компонента. Поскольку вторичные реакции между цепями полимерных сеток происходят в местах их контакта, т. е. в местах, где возникли физические узлы, число дополнительных химических узлов, появившихся во время сульфирования в катионите КРС-2, должно быть выше, чем в катионите КРС-10. Физические узлы и петли распределяются в гелях неравномерно, следовательно, столь же неравномерно должны быть распределены вторичные химические узлы в катионитах, закрепляющих случайные структурные аномалии. Поэтому сульфокатиониты имеют различные микропоры даже при равномерном распределении в них звеньев *n*-ДВБ и равномерном сульфировании по глубине гранул. Различие в размере микропор должно быть тем большим, чем более рыхлой была первоначальная сетка сополимера, т. е. чем меньше в ней звеньев *n*-ДВБ.

## Выходы

1. Сульфированием сополимеров стирола с *p*-дивинилбензолом получены катиониты с воспроизводимой структурой, рекомендуемые для использования в аналитической практике.

2. Доступность ионогенных групп катионитов различна и определяется различием в размере микропор, которое возрастает с увеличением числа вторичных химических узлов в полимерной сетке.

Научно-исследовательский институт  
химических реактивов и особо  
чистых химических веществ

Поступила в редакцию  
29 III 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, Сб. Ионный обмен и его применение, Изд. АН СССР, 1959, стр. 223.
2. Е. Б. Тростянская, С. Б. Макарова, Т. А. Апотова, И. Н. Мурашко, Высокомолек. соед., 7, 2083, 1965.
3. B. Storey, J. Polymer Sci., A3, 265, 1965.
4. K. H. Wiley, I. K. Allen, S. P. Chang, K. E. Musselman, T. K. Venkatachalam, J. Phys. Chem., 68, 1776, 1964.
5. D. K. Hale, D. J. Packham, K. W. Pepper, J. Chem. Soc., 1953, 844.

## SULPHONIC CATIONITES BASED ON STYRENE-*p*-DIVINYLBENZENE COPOLYMERS

*E. B. Trostyanskaya, S. B. Makarova, T. A. Aptova,  
N. M. Vinogradova*

### Summary

In order to obtain sulphonic cationites of analytical purpose with reproducible structure styrene-*p*-divinylbenzene copolymers sulphanated with sulphuric acid after equilibrium swelling in dichloroethane have been used. Behaviour of sulphonic cationites and the effect of amount of divinylbenzene units in the copolymer on the permeance to different organic ions have been studied. The unhomogeneity of the cationites on the micropores dimentions has been found by ion exchange kinetics to be the more the higher divinylbenzene content in the copolymer. The idea about rising of additional chemical knots of sulphonation in the sites of unevenly distributed physical knots has been proposed.