

О СУЛЬФИРОВАНИИ ПОЛИСТИРОЛА В ГЕТЕРОГЕННОЙ СРЕДЕ

*Н. А. Петрова, В. Я. Починок, И. П. Федорова,
Ю. Б. Виленский*

В литературе опубликовано лишь небольшое количество работ по синтезу сульфированных полимерных ароматических соединений. Большинство их посвящено сульфированию полимеров, растворенных в том или ином растворителе, комплексами SO_3 — диоксан [1, 2], SO_3 — триалкилфосфат [3], а также серной и хлорсульфоновой кислотой [1]. За исключением сульфирования комплексом SO_3 — триалкилфосфат, везде имеются указания на то, что наряду с основным продуктом получается в большем или в меньшем количестве нерастворимая в воде примесь за счет образования сульфоновых мостиков между цепями полимера. В случае сульфирования полистирола выход нерастворимого продукта возрастает с увеличением молекулярного веса полистирола.

В некоторых случаях для предотвращения образования сетчатого полимера получают сначала сульфированный стирол, а затем полимеризуют его тем или иным способом [3, 4].

В последнее время появились работы, указывающие на образование неструктурированной полистиролсульфокислоты сульфированием в гетерогенной среде [5, 6] при 100° . Сульфированию таким способом подвергали полистирол с молекулярным весом 3000—10 000. Этот метод имеет преимущество перед всеми остальными своей простотой и легкостью промышленного осуществления.

Мы попытались распространить его на полистирол более высоких молекулярных весов и установить зависимость степени сульфирования и выхода продукта от температуры и продолжительности реакции для полистирола среднего молекулярного веса.

Сульфирование проводили по следующей методике: в круглодонную колбу с 366 г (200 мл) серной кислоты ($d = 1,836$), нагретой до соответствующей температуры, при энергичном перемешивании всыпали в течение 15 мин. 40 г порошкообразного полистирола, затем реакционную смесь выдерживали при перемешивании заданное время при заданной температуре. За время реакции образующаяся полистиролсульфокислота растворялась в серной кислоте. По прошествии заданного времени коричневую реакционную массу выливали на 90 г льда и ставили в холодильник на ночь. При охлаждении происходит расслаивание и полистиролсульфокислоту выделяется в виде твердой лепешки. После разделения полистиролсульфокислоту растворяли при подогревании в ~300 мл дистиллированной воды и отфильтровывали ли от не вступившего в реакцию полистирола. Последний промывали, высушивали, взвешивали и по количеству его рассчитывали выход продукта реакции.

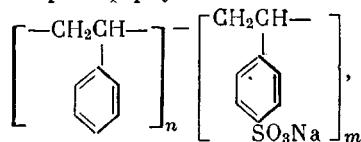
Раствор полистиролсульфокислоты нейтрализовали окисью кальция и отфильтровывали выпавший осадок сульфата кальция и остаток окиси кальция от растворимой в воде кальциевой соли полистиролсульфокислоты. Для освобождения от ионов кальция и от оставшихся в небольшом количестве ионов SO_4^{2-} фильтрат пропускали сначала через катионит КУ-2, а затем через анионит ЭДЭ-10П. Полистиролсульфокислоту нейтрализовали содой, упаривали и осаждали в виде натриевой соли этанолом. После высушивания получали порошок кремового цвета, хорошо растворимый в воде.

Натриевую соль полистиролсульфокислоты анализировали на содержание серы (S), после чего рассчитывали степень сульфирования (Су). Если выразить строение

Степень сульфирования полистирола, достигаемая при гетерогенном способе синтеза

Мол. вес исходного полистирола	Су, %	Мол. вес исходного полистирола	Су, %
8 000	72,5	50 000	75,7
15 000	84,6	80 000	80,7
23 000	81,2	100 000	76,0
40 000	80,7	250 000	86,0

натриевой соли сульфополистирола формулой

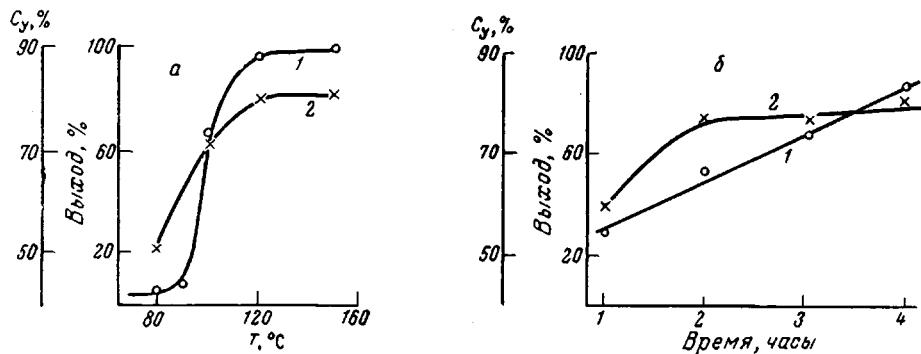


где m и n — количество звеньев соответственно содержащих и не содержащих сульфогруппы, то $\text{Су} = m \cdot 100 / n + m (\%)$. Молекулярный вес полимера $M = 104n + 32m + 206m$, а содержание в нем серы (вес.%) составляет $S = \frac{32m}{104n + 206m} \cdot 100$. После соответствующих преобразований Су выражается следующей формулой:

$$\text{Су} = \frac{10400 \cdot S}{3200 - 102S}$$

Сульфированию подвергали полистирол с молекулярным весом $8 \cdot 10^3$, $15 \cdot 10^3$, $23 \cdot 10^3$, $40 \cdot 10^3$, $50 \cdot 10^3$, $80 \cdot 10^3$, $100 \cdot 10^3$ и $250 \cdot 10^3$, полученный полимеризацией стирола в присутствии перекиси бензоила в бензольном растворе. Полимер после окончания реакции осаждали этанолом и затем дополнительно дважды пересаждали из хлороформенного раствора этанолом. Условия сульфирования: температура 120 — 125° , продолжительность — 3 часа, весовое соотношение кислоты к полимеру 8:1.

Полистиролы с молекулярным весом 8 — $100 \cdot 10^3$ дают полностью водорастворимые полистиролсульфокислоты с выходом около 99%. В таблице показана степень сульфирования полученных образцов. Как видно



Зависимость выхода полистиролсульфокислоты (1) и степени сульфирования (2) от температуры (а) и продолжительности реакции (б)

из таблицы, предельно достигаемая степень сульфирования не зависит от молекулярного веса и колеблется в пределах 72—80% (исключение составляет полистирол с молекулярным весом $250 \cdot 10^3$, который сульфировали при других условиях).

При вышеуказанных соотношениях кислоты к полимеру полистирол с молекулярным весом $250 \cdot 10^3$ просульфировать не удалось, и потребовалось увеличение этого соотношения до 38:1. Полученный продукт не полностью растворялся в воде.

Зависимость степени сульфирования и выхода продукта от температуры реакции показана на рисунке, а (для полистирола с молекулярным весом $8 \cdot 10^3$, продолжительность реакции 3 часа). Выход полистиролсульфокислоты очень незначителен при температурах ниже 90° и достигает почти 100% при 120 — 125° (кривая 1). Повышение температуры реакции до 150° вызывает потемнение конечного продукта. Замечено, что плохо очищенный от мономера полистирол также дает продукт темнее обычного. Повышение температуры от 110 до 150° практически не увеличивает степень сульфирования (кривая 2).

Зависимость степени сульфирования и выхода продукта от времени сульфирования показана на рисунке, б (для полистирола с молекулярным весом $80 \cdot 10^3$, температура сульфирования 100°). Выход продукта пропорционален продолжительности реакции (кривая 1), а степень сульфи-

рования для гетерогенных условий получения полистиролсульфокислоты достигает своего предельного значения — около 80 %.

Такая малая зависимость степени сульфирования от продолжительности реакции, а также и от температуры (выше 120°) связана, по всей вероятности, с механизмом реакции гетерогенного сульфирования, а именно: сульфирование идет на поверхности твердой частицы; полистирол, приобретая определенное количество сульфогрупп (степень Су не менее 72 %), становится растворимым в серной кислоте, открывая доступ к новым молекулам полистирола.

Выводы

1. Показана возможность сульфирования гетерогенным способом без структурирования полистирола с молекулярным весом до 100 000.
2. Выход полистиролсульфокислоты зависит от температуры и продолжительности реакции.
3. Максимальная степень сульфирования при гетерогенном способе проведения реакции достигает 80 %.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт химико-фотографической
промышленности

Поступила в редакцию
26 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Тевлина, Е. Б. Тростянская, Высокомолек. соед., 5, 1178, 1963.
2. А. Ф. Тарбек, Химия и технол. полимеров, 1961, № 11, 61.
3. R. Singer, A. Demagistris, C. Miller, Makromolek. Chem., 18/19, 139, 1956.
4. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, О. В. Каргина, Докл. АН СССР, 153, 845, 1963.
5. Пат. ФРГ 1085422, 1961; РЖХим., 1963, 6Н379.
6. H. P. Gregor, H. Jacobson, R. C. Shair, D. M. Wetstone, J. Phys. Chem., 61, 142, 1957.

УДК 678.746:678.01:54.678.86

О РЕАКЦИИ ИОДМЕТИЛИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА С ТРИЭТИЛФОСФИТОМ

С. Р. Рафикова, Г. Н. Челнокова, Г. М. Джилкибаева

Ранее мы исследовали реакцию линейного хлорметилированного полистирола с триэтилфосфитом с целью получения полимеров, содержащих в боковой цепи фосфинокислые группы [1]. В этом случае, так же как и в других случаях, когда реакцию проводили на примере хлорсодержащих полимеров [2], температуры реакций были достаточно высокие (100° и выше) и продолжительность реакции значительная.

Как известно из литературных данных, перегрупировка Арбузова триалкилфосфитов с мономерными соединениями наиболее быстро протекает в случае иодистых алкилов, менее быстро — бромистых алкилов и еще медленнее в случае хлористых алкилов [3].

Имея в виду эту закономерность, в настоящей работе нами было изучено взаимодействие триэтилфосфита с иодметилированным полистиролом.

До недавнего времени синтез полимеров, содержащих в боковой цепи иодметильные и бромметильные группы, был весьма затруднен. В последнее время Коршаком и др. [4—6] был разработан метод иодметилирования трехмерного сополимера стирола с дивинилбензолом заменой атома хлора в хлорметильной группе хлорметилированного сополимера атомом иода при действии иодистого натрия в растворе. При замещении, как показали авторы, достигалось 95 %-ное превращение. Мы применили этот метод для получения подметилированного полистирола линейного строения.