

УДК 541(64+183.12)

**РЕДОКС-ИОНİТЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОХЛОРИРОВАННЫХ
ПОЛИСТИРОЛОВ И ИХ НЕКОТОРЫХ СОПОЛИМЕРОВ**

Атшабарова Р. Б., Ергожин Е. Е.

Изучена реакция сульфохлорирования полистирола и его сополимеров с дивинилбензолом обычной и макропористой структур. Найдены оптимальные условия синтеза сульфохлорированных полимеров. Показано, что в отличие от низкомолекулярных алкилароматических углеводородов сульфохлорирование полистиролов и их сополимеров протекает с образованием монозамещенных производных. Конденсацией сульфохлорированных макромолекул с хинонами, ди- и триоксибензолами в присутствии катализаторов Фриделя – Крафтса в среде безводных органических растворителей синтезированы новые линейные и сшитые окислительно-восстановительные полимеры и изучены их основные физико-химические характеристики. Установлены некоторые особенности этой реакции. Химической модификацией незамещенных сульфохлоридных групп получены электронононообменники. Они характеризуются сравнительно высокой химической и термической устойчивостью и механической прочностью.

Синтезу окислительно-восстановительных полимеров уделяется значительное внимание, что обусловлено возможностью их применения в гидрометаллургии для удаления растворенного кислорода из воды и водных растворов, очистки конденсата атмосферной влаги, селективного окисления или восстановления различных органических или неорганических соединений [1–5]. Однако известные редокс-полимеры отличаются малоудовлетворительными кинетическими свойствами, малой доступностью и высокой стоимостью исходных продуктов. Поэтому они не находят широкого практического применения.

Наиболее эффективным из существующих методов получения редокс-полимеров могла бы быть полимеризация винильных мономеров, содержащих группы, способные к обратимому окислению и восстановлению. Однако синтез таких мономеров многостадиен и сложен [1–4]. Они плохо полимеризуются и требуют предварительной защиты активных групп путем превращения их в диацетаты или бензоаты, которые гидролизуются при жестких условиях, что отрицательно сказывается на физико-химических и механических характеристиках конечного продукта. Синтез сшитых редокс-полимеров осложняется, кроме того, необходимостью подбора соответствующих мономеров и дивинильных соединений, относительная активность которых в реакции сополимеризации была бы близкой.

Задача настоящей работы — синтез и изучение окислительно-восстановительных полимеров с улучшенными физико-химическими характеристиками путем конденсации сульфохлорированных полистиролов, сополимеров стирола и некоторых дивинильных соединений с хинонами, ди- и триоксибензолами и их эфирами [6–8]. Использование сульфохлорированных макромолекул в качестве исходных продуктов для получения редокс-ионитов обусловлено тем, что они наиболее доступны, выпускаются промышленностью и широко используются для синтеза различных типов ионитов. Кроме того, наличие сульфонового мостика между ароматиче-

скими ядрами дает возможность синтеза термостойких окислительно-восстановительных полимеров, селективных к ионам некоторых металлов и органических соединений. Применение макропористых и макросетчатых сополимеров стирола с дивинильными соединениями с различным расстоянием между кратными связями позволяет регулировать их проницаемость и улучшить кинетические свойства редокс-ионитов.

Исходные полимеры получали сuspензионной сополимеризацией стирола с 4, 8, 12 и 20% дивинилбензола (ДВБ), N,N'-алкилен- [9] или N,N'-арилендиметакриламида [10] и дизопропенилпроизводными некоторых ароматических углеводородов [11] в присутствии перекиси бензоила (2% от веса смеси мономеров). Соотношение органической и водных фаз составляло 1 : 6. Для синтеза макропористых сополимеров в реакционную смесь добавляли 30–40% изооктана от веса смеси мономеров и затем удаляли его из готового продукта перегонкой с водяным паром.

Реакцию сульфохлорирования сополимеров стирола обычной структуры проводили после предварительного набухания их в дихлорэтане хлорсульфоновой кислотой (ХСК). Макропористые и макросетчатые сополимеры не подвергали такой обработке. По окончании процесса сульфохлорированный сополимер отделяли от хлорсульфоновой кислоты, промывали дихлорэтаном и выгружали на лед. Температуру (0–100°) и продолжительность реакции (15, 30 мин., 1–24 час.) варьировали в широких пределах. Для установления степени сульфохлорирования промежуточные продукты омыляли водой или 2%-ным раствором NaOH при 90–95° в течение 28 час., определяли статическую катионообменную емкость (СОЕ) по 0,1 н. раствору NaOH и содержание серы в полимере [12].

Сульфохлорированные продукты конденсировали с хинонами, ди- и триоксибензолами в среде свежеперегнанного дихлорэтана или диоксана в присутствии катализаторов SnCl₄, SnCl₂, AlCl₃ или ZnCl₂ (12 вес. %) при 80–100° в течение 12 час. Степень превращения полимеров устанавливали по содержанию хлора и серы, окислительно-восстановительной и катионообменной емкости продуктов конденсации после омыления остаточных сульфохлоридных групп водой или 2%-ным водным раствором NaOH в течение 10–12 час. [8, 13, 14].

Электрообменники с незамещенными сульфохлоридными группами (6–10%) аминировали некоторыми алфатическими аминами ($\text{N}(\text{R})_n\text{H}_3-n$, где R=CH₃, C₂H₅ или C₂H₅OH; n=1, 2 или 3), пиридином и их производными. Реакцию проводили в среде диоксана при соотношении полимер (осново-моль) : амин (моль)=1:4 в течение 5 час. с trimетиламином (40°), диэтиламином (55°),mono-, ди- и триэтаноламином и пиридином (60°), триэтиламином (80°), пиридинкарбоновыми кислотами и их нитрилами (90°) [13, 15].

Структуру и свойства полученных редокс-ионитов изучали методами ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования, набухания и химического анализа.

С повышением температуры смеси в присутствии 5 молей хлорсульфоновой кислоты на один осново-моль сополимера стирола с ДВБ катионообменная емкость ионита после омыления сульфохлорированного продукта значительно понижается (табл. 1).

Поэтому в дальнейшем сульфохлорирование проводили при низких температурах (0–30°). Из рис. 1, а видно, что с увеличением соотношения реагирующих компонентов сополимер : ХСК емкость катионита постепенно возрастает и максимальная степень превращения достигается при соотношении полимер : ХСК=1:3 (осново-моль/моль). СОЕ сополимера составляет 5,36 (20°, кривая 1) и 5,00 мг-экв/г (30°, кривая 2). Дальнейшее увеличение содержания кислоты в реакционной смеси приводит к снижению степени сульфохлорирования и катионообменной емкости, а также повышению плотности поперечных связей. Об этом свидетельствует падение набухаемости полимера в ТГФ (рис. 1, б).

Изучение влияния продолжительности реакции и количества диена на степень превращения макропористых сополимеров стирола с различным содержанием ДВБ проводили в присутствии 3 молей хлорсульфоновой кислоты (рис. 2). Достаточно высокая степень сульфохлорирования достигается за 1–1,5 часа. Проведение процесса в течение более продолжительного времени также приводит к повышению густоты сетки сополимера.

На процесс сульфохлорирования значительное влияние оказывает структура исходной макромолекулы (рис. 3). Для обычных сульфохлорированных сополимеров стирола с 8% ДВБ за 3 часа емкость составляет

Таблица 1

**Влияние температуры на степень превращения макропористого сополимера стирола с 8% ДВБ
(Время сульфохлорирования 3 часа)**

<i>T</i> , °C	Катионно-обменная емкость, мг-экв/г	Степень превращения, %	<i>T</i> , °C	Катионно-обменная емкость, мг-экв/г	Степень превращения, %
0	4,73	87	40	4,31	79
10	4,61	85	60	1,89	35
20	5,40	100	80	1,38	25
30	4,72	85	100	0,60	11

Таблица 2

Влияние природы и количества спивающих агентов на СОЕ

Диен	Содержание диена, %	СОЕ по 0,1 н. растворам, мг-экв/г		
		NaOH	CaCl ₂	NaCl
ДВБ	4	5,42	5,17	5,35
»	8	5,40	5,02	5,32
»	12	5,12	4,72	5,09
»	20	4,43	3,82	4,39
Диметакриламид диаминодифенилметана	4	5,66	5,28	5,61
То же	8	5,47	5,20	5,36
»	12	5,30	4,92	5,30
Диметакриламид <i>m</i> -фенилендиамина	12	5,07	4,80	5,01

Таблица 3

Сульфохлорирование полистирола

Концентрация полимера в растворе, %	Содержание серы, %	Степень сульфохлорирования, %	Концентрация полимера в растворе, %	Содержание серы, %	Степень сульфохлорирования, %
5	7,4	46,5	20	12,2	77,1
10	11,8	74,5	30	12,5	79,5

4,80 мг-экв/г, тогда как для макропористых она за 1 час составляет 5,4. Значительно более высокая конверсия сульфохлорированного сополимера достигается на образцах макросетчатой структуры и за 30 мин.—90—93%.

В табл. 2 приведены значения обменной емкости катионитов, полученных после омыления в одинаковых условиях сополимеров стирола с различным содержанием диена.

С целью сравнительного изучения реакционной способности полимеров линейной и пространственной структур исследовали сульфохлорирование полистирола в растворе в хлороформе (табл. 3).

Как видно из таблицы, с увеличением концентрации полимера содержание серы в ней увеличивается. Синтезированные сульфохлорированные полистиролы растворяются в метиловом, этиловом спиртах и ДМФ.

В процессе сульфохлорирования полимеров образуются сульфохлоридные и сульфогруппы; для превращения их в SO₂Cl-группы дополнительно обрабатывали хлористым тионилом при 75—80° [16]. Найдено в полимере, %: C 47,57; H 4,29; S 15,62; Cl 17,19. C₈H₇SO₂Cl. Вычислено, %: C 47,37;

H 3,99; S 15,82; Cl 17,49. Такое количество серы и хлора в полистиролах и их сополимерах в среднем отвечает содержанию одной SO_2Cl -группы на каждое фенильное ядро. При сульфохлорировании низкомолекулярных ароматических углеводородов в сравнительно мягких условиях образуются моно- и дизамещенные производные.

В ИК-спектрах сульфохлорированных полимеров [12] присутствуют полосы SO_2Cl -групп при $1375, 1190$ и 1170 см^{-1} . Они имеются в спектре модельных n - $(1375, 1190$ и $1180 \text{ см}^{-1})$, m - $(1385$ и $1160 \text{ см}^{-1})$ и o -толуол-сульфохлоридов ($1380, 1185$ и 1140 см^{-1}), а также n -изопропилбензолсульфохлорида (1380 и 1180 см^{-1}). Наличие интенсивной полосы при 840 см^{-1}

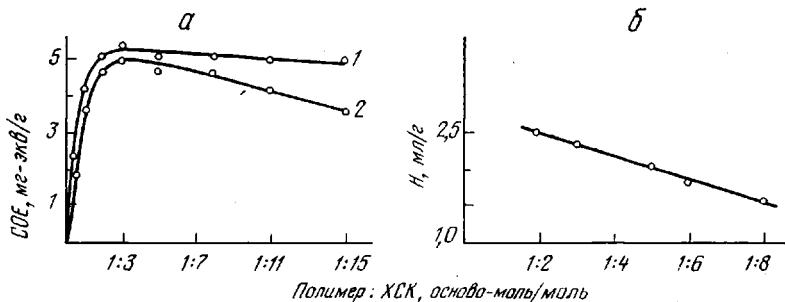


Рис. 1. Зависимость статической катионообменной емкости (α) и набухаемости H (β) катионитов на основе макропористых сополимеров стирола с 8% ДВБ от количества хлорсульфоновой кислоты: 1 – 20, 2 – 30°

в спектре 1,4-замещенных толуолсульфохлорида, изопропилбензолсульфохлорида и сульфохлорированных полистиролов и их сополимеров свидетельствует о вступлении SO_2Cl -групп в *пара*-положение по отношению к полиалкиленовой цепи. Частоты в области 1060 – 1040 см^{-1} следует отнести за счет частично омыленных сульфохлоридных групп.

В спектре катионитов, полученных омылением сульфохлорированных полимеров, присутствуют характеристические полосы поглощения сульфогруппы при 1210 – $1190, 1125, 1040$ и 1010 см^{-1} . Соответствующие частоты имеются в спектре модельных n - $(1215$ – $1190, 1135, 1050$ и $1017 \text{ см}^{-1})$, m - $(1220$ – $1200, 1120, 1040, 997 \text{ см}^{-1})$ и o -толуолсульфокислот (1210 – $1195, 1150, 1100$ и 1033 см^{-1}). Наличие частоты в области 860 – 840 см^{-1} в спектре сульфокатионитов и модельной n -толуолсульфокислоты еще раз подтверждает, что SO_3H -группа находится в *пара*-положении [17]. Таким образом, в отличие от низкомолекулярных ароматических соединений при сульфохлорировании полистиролов и их сополимеров образуются только монозамещенные производные. Сульфохлоридные и сульфогруппы в основном вступают в *пара*-положение фенильных ядер полимера [18].

Синтез окислительно-восстановительных полимеров. Для получения электронообменников сульфохлорированные полистиролы и их сополимеры конденсировали с соединениями, способными к обратимому окислению и восстановлению: хинон, гидрохинон, пиракатехин, пирогаллол, антрахинон или диацетат гидрохинона. Для сравнения реакционной способности диоксибензолов использовали резорцин [6–8, 13–15].

Изучение влияния температуры реакции на степень конденсации сульфохлорированных сополимеров стирола и ДВБ в присутствии пятимольного избытка гидрохинона показало, что при $40, 60, 80^\circ$ (дихлорэтан) и 100° (диоксан) степени превращения исходных образцов увеличиваются, и остаточные катионообменные емкости составляют $3,24; 2,17; 2,08$ и $1,82 \text{ мг-экв/г}$ (за 6 час.). При использовании 1, 2, 3, 4 и 5 молей гидрохинона на один осново-моль сульфохлорированного сополимера конверсия последнего изменяется в следующей последовательности: 58, 86, 82, 78, 74%. Доста-

точно полное замещение сульфохлоридных групп на редокс-группы происходит при соотношении сополимер (осново-моль): конденсируемое соединение (моль) 1:2. В качестве катализаторов реакции конденсации сульфохлорированных сополимеров использовали хлористое олово, хлорное олово, хлористый алюминий и хлористый цинк. В присутствии 12% от веса полимера указанных катализаторов остаточная катионообменная емкость составляет 4,74; 4,65; 4,00 и 0,90 мг-экв/г соответственно. Из сравнения данных по емкости видно, что взаимодействие сульфохлорированных сополимеров с гидрохиноном происходит с достаточно хорошим выходом окисительно-восстановительного полимера в случае хлористого цинка в среде диоксана и дихлорэтана.

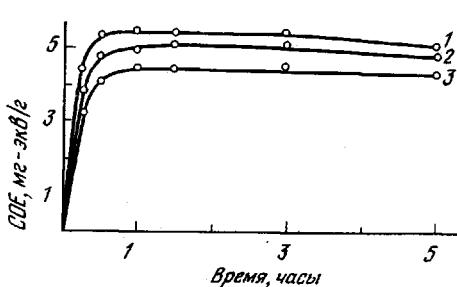


Рис. 2

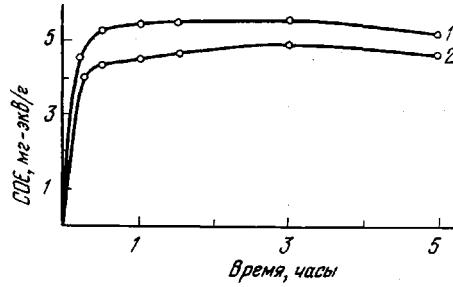


Рис. 3

Рис. 2. Влияние продолжительности реакции и количества ДВБ на статическую обменную емкость сульфокатионита при 20°: 1 – 8, 2 – 12, 3 – 20% ДВБ

Рис. 3. Изменение во времени статической катионообменной емкости ионита на основе сополимеров макропористой (1) и гелевой структуры (2) 20°

Из рис. 4, А видно, что в присутствии 12% $ZnCl_2$ и 2 молей конденсируемого соединения при 80° достаточно высокая степень превращения на сополимерах обычной структуры достигается за 8–9 час. Так, при конденсации сульфохлорированного сополимера стирола и ДВБ (4%) с хиноном, гидрохиноном, пирокатехином и пирогаллом за 9 час. степени превращения составляют 78, 64, 58 и 46% соответственно. В аналогичных условиях на макропористых образцах (рис. 4, Б) за 3 часа она равняется 78, 71, 62 и 49% соответственно. Следует отметить, что на макропористых сополимерах полимераналогичные превращения проводили без предварительного набухания в органических растворителях, тогда как с гелевыми — при предварительном набухании. В случае макросетчатых сополимеров стирола с алкилен-, арилен- или дизопропенилпроизводными дифенилметана или дифенилоксида достаточно высокая степень конверсии (70–90%) достигается за 1,5–2,0 часа. С увеличением густоты пространственной сетки также уменьшаются степени превращения сульфохлорированных сополимеров (рис. 5).

На основании кинетических исследований установлено, что по своей активности хиноны, ди- и триоксибензолы располагаются в следующий ряд: хинон > гидрохинон > пирокатехин > резорцин > пирогаллол > антрахинон. Относительно невысокая реакционная способность пирогаллола и антрахинона связана со стерическими затруднениями и особенностью их строения [13].

На улучшение кинетических свойств макропористых редокс-полимеров в сравнении с обычными указывают и исследования по определению окисительно-восстановительной емкости, которая характеризует способность полученных редокс-полимеров восстанавливать ионы Fe^{3+} до Fe^{2+} . В табл. 4 представлены результаты исследований восстановительной способности электрообменников различной структуры.

Видно, что наибольшие значения емкости достигаются для полимеров макропористой структуры. При окислении восстановленного полимера гелевой структуры на основе хинона в течение 12, 24 и 48 час. значение редокс-емкости составляет 2,5, 3,2 и 3,8 мг-экв/г (рис. 6). Скорость окисления такого полимера макропористой структуры ионами Fe^{3+} значительно выше. В этом случае емкость, равная 4,1 мг-экв/г, достигается за 12 час., а через 48 час. — 5,2 мг-экв/г.

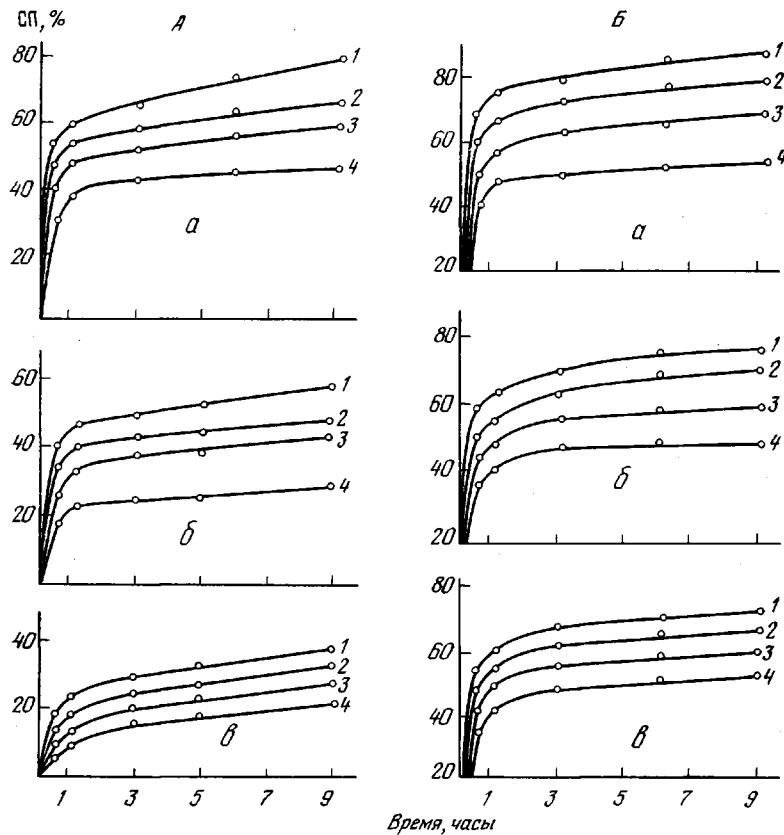


Рис. 4. Изменение во времени степени превращения обычных (A) и макропористых (B) сополимеров стирола и ДВБ при конденсации с хиноном (1), гидрохиноном (2), пирокатехином (3) и пирогаллоном (4): а — 4, б — 8, в — 12% ДВБ

Окислительно-восстановительные полимеры линейной структуры. Использование сульфохлорированных полистиролов открывает новые возможности для получения растворимых электронообменных полимеров [7]. На их основе синтезированы растворимые окислительно-восстановительные полимеры. На рис. 7 представлены кинетические кривые взаимодействия сульфохлорированных полистиролов с хиноном при различных температурах. Как видно, наибольшая степень превращения (62%) достигается при 80°, понижение температуры приводит к уменьшению выхода окислительно-восстановительного полимера. Зависимость логарифма скорости данной реакции от обратной температуры имеет линейный характер и подчиняется уравнению первого порядка; кажущаяся энергия активации равна 8,4 ккал/моль.

Конденсацию сульфохлорированного полистирола с хиноном проводили в тех же условиях, что и спицких полистиролов различной структуры (80°, 9 час.) и одновременно исследовали влияние структуры полимера на степень их превращения (рис. 8). Из полученных данных видно, что наи-

большие скорости достигаются для макропористых сульфохлорированных сополимеров (кривые 1 и 2). Для обычных сульфохлорированных сополимеров характерно замедленное протекание реакции по сравнению с макропористыми (кривые 3 и 5). По мере увеличения густоты сетки сополимеров обычной структуры происходит уменьшение скорости процесса. Кривая конденсации сульфохлорированного спиртого полистирола с 8% ДВБ (кривая 5) располагается близко к кривой конденсации линейного сульфохлорированного полистирола (кривая 4). В последнем случае процесс протекает «квазигомогенно». Очевидно, наличие спивающего агента в набух-

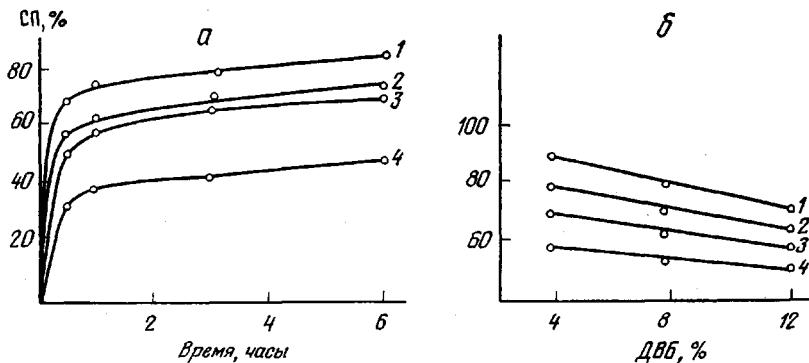


Рис. 5

Рис. 5. Влияние продолжительности реакции (а) и содержания ДВБ (б) на степень превращения макропористых сульфохлорированных сополимеров стирола при конденсации с хиноном: 1 – 4, 2 – 8, 3 – 12, 4 – 20% ДВБ

Рис. 6. Зависимость степени окисления A восстановленных полимеров на основе хиона от времени: 1 – макропористый, 2 – обычный

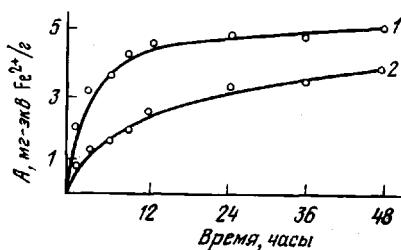


Рис. 6

шем состоянии препятствует сворачиванию макромолекул в статистические клубки и способствует их выпрямлению, что и обеспечивает лучшую доступность активных центров для реагирующих веществ. Кроме того, в процессах модификации макромолекул на реакционную способность и доступность активных групп существенное влияние оказывают также конформационные и надмолекулярные эффекты [19, 20].

Окислительно-восстановительные иониты. Для ускорения процессов окисления — восстановления необходимы полимерные системы с достаточной гидрофильностью. С этой целью незамещенные сульфохлоридные группы омыляли до сульфогрупп или аминировали некоторыми алифатическими аминами, пиридином и его производными. Основные ионообменные характеристики полученных ионитов приведены в табл. 5, из которой следует, что введение сульфогруппы в структуру макромолекул увеличивает восстановительную способность электронообменников. Это приводит к более быстрой и лучшей диффузии реагентов в полимер и ускоряет взаимодействие с окислительно-восстановительными группами.

Так, например, при содержании 4% ДВБ в электрообменнике на основе хиона и гидрохиона восстановительная способность равна 4,33 и 3,64, а после введения сульфогруппы становится равной 4,48 и 3,85 мг-экв/г. Кажущиеся окислительно-восстановительные потенциалы полимеров на основе хиона и гидрохиона находятся в пределах 703—709 мВ и

Таблица 4

Окислительно-восстановительная емкость электрообменников различной структуры

Конденсируемое соединение	Редокс-емкость, мг-экв/г		Конденсируемое соединение	Редокс-емкость, мг-экв/г	
	гелевые	макропористые		гелевые	макропористые
Хинон	4,33	5,20	Диацетат гидрохинона (после омыления)	0,96	1,19
Гидрохинон	3,64	4,89	Антрахинон	0,71	0,85
Пирокатехин	3,08	3,85			
Пирогаллол	2,06	3,35			

Таблица 5

Некоторые свойства редокс-катионитов на основе сополимеров стирола и ДВБ

Конденсируемое соединение	СОЕ по 0,1 н. раствору NaOH, мг-экв/г	Набухаемость, %		Редокс-емкость, мг-экв/г	Редокс-емкость после обработки растворами, мг-экв/г	Плотность ионита, г/мл	Механическая прочность, %				
		редокс-ионитов									
		в воде	в дихлорэтане								
Хинон	0,90	190	166	200	4,33	4,48	1,678	0,617	100		
Гидрохинон	1,22	175	155	160	3,64	3,85	3,80	1,197	0,928	98	
Пирокатехин	2,47	180	125	176	3,08	3,12	3,17	3,00	1,098	0,439	100
Пирогаллол	2,85	130	89	124	2,06	2,80	2,72	2,87	1,375	0,768	100

Таблица 6

Ионообменные характеристики редокс-анионитов на основе сульфохлорированного сополимера стирола с ДВБ (4%) и хинона

Аминирующий агент	СОЕ по 0,1 н. раствору HCl, мг-экв/г	СОЕ по азоту, мг-экв/г	Набухаемость, %		Окислительно-восстановительная емкость, мг-экв/г	Потеря емкости, %	Насыпной вес, г/мл	Механическая прочность, %		
			в воде	в дихлорэтане						
Триметиламин	0,80	1,24	0,89	190	220	4,42	3,95	3,76	0,599	99,8
Триэтиламин	1,70	2,59	1,85	171	170	4,35	2,15	2,48	0,620	95,1
Дизтиламин	1,38	2,10	1,50	155	192	4,39	3,02	3,27	0,557	97,5
Триэтаноламин	1,43	2,24	1,60	163	160	4,22	4,25	4,09	0,451	98,2
Дизэтаноламин	1,68	2,66	1,90	113	131	4,16	5,14	4,98	0,492	93,8
Моноэтаноламин	1,62	2,52	1,80	120	104	3,98	4,95	5,08	0,530	97,5
Пиридин	1,51	2,28	1,63	107	115	4,23	2,89	2,71	0,601	98,9

превосходят нормальный окислительно-восстановительный потенциал исходных хинонов. Данное явление характерно для всех известных нерастворимых окислительно-восстановительных полимеров [1].

На повышение гидрофильности полученных окислительно-восстановительных ионитов указывает и появление набухаемости в воде, которая изменяется в пределах 89–166 %. Плотность редокс-ионитов в гидратированном и негидратированном состояниях колеблется в пределах 1,098–1,678 и 0,439–0,928 г/мл соответственно. Окислительно-восстановительные группы многих из синтезированных полимеров оказались достаточно стабильными в различных средах. Изменение редокс-емкости полимеров при контакте с 5 н. растворами H_2SO_4 и $NaOH$ не превышает 0,13 мг-экв/г. Для

редокс-катионита на основе хинона и гидрохинона окислительно-восстановительная емкость после обработки 5 н. раствором H_2SO_4 составляет 4,35 и 3,80 мг-экв/г, а для пирокатехина и пирогаллола наблюдается некоторое ее увеличение. Наблюданное увеличение может быть вызвано тем [21, 22], что при повышенной температуре в среде растворов кислот или щелочей происходит более сильное набухание макромолекул, и ионы Fe^{3+} проникают к активным группам, ранее не принимавшим участия в реакциях окисления.

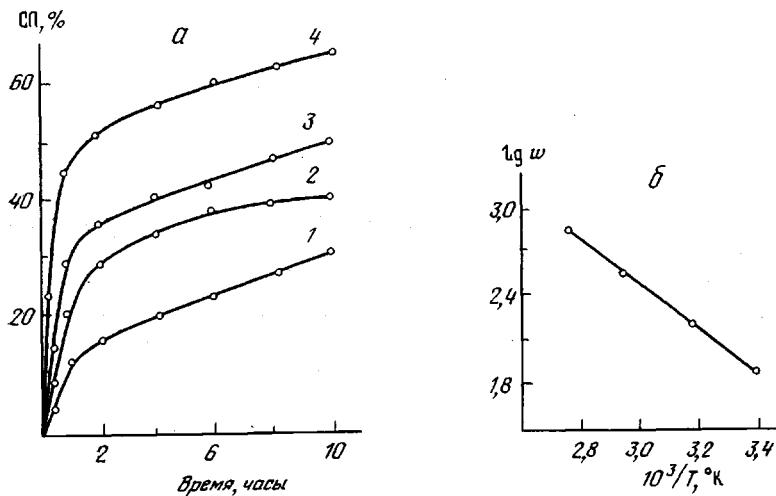


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость степени превращения от времени (a) и $\lg w$ от обратной температуры (б)

Рис. 8. Кинетические кривые реакции сополимеров стирола и ДВБ макропористой (1, 2) и гелевой (3, 5) структур с хиноном при 80°: 1, 3—4, 2, 5—8%; 4—сульфохлорированный ПС

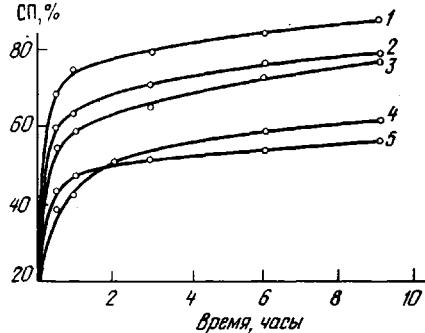


Рис. 8

Потенциометрическое титрование позволило установить, что полученные гидрофильные редокс-иониты содержат сильнокислотные сульфогруппы с кажущейся константой диссоциации 1,75. Катионообменная емкость, рассчитанная из этой кривой, составляет 2,30 мг-экв/г.

Рассмотрение спектров исходного редокс-полимера с хиноидными группами и редокс-катионита, содержащего сульфогруппы, позволяет обнаружить в последнем полосы поглощения, соответствующие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям сульфогрупп в области 1230—1180, 1040—1010, 1135, 565 cm^{-1} .

В табл. 6 приведены некоторые свойства редокс-анионитов. Их статическая обменная емкость по 0,1 н. раствору HCl в зависимости от природы аминирующего агента изменяется в пределах 0,80—1,70 мг-экв/г. Емкости, рассчитанные по содержанию азота и найденные алкалиметрическим титрованием, вполне удовлетворительно совпадают для всех испытанных аминов. Хорошая воспроизводимость результатов при определении емкости,

а также небольшое понижение ее в процессе исследования (~5% за три окислительно-восстановительных цикла) указывают на хорошую химическую стабильность редокс-анионитов. Механическая прочность полимера составляет 93–96%. Набухаемость редокс-анионитов в воде колеблется в пределах 107–190%. Кривые потенциометрического титрования окислительно-восстановительных анионитов имеют один перегиб, характеризующий их монофункциональность по основным группам. Значения «каждущихся» степеней диссоциации ионогенных групп лежат ниже обычной области диссоциации алкиламинов. Понижение основности функциональных групп ионита по сравнению с соответствующим амином может быть вызвано влиянием макромолекулярной структуры и увеличением степени замещения атома азота в процессе аминирования.

Сравнение спектров полимеров, содержащих только хиноидные группы, со спектром редокс-анионитов позволяет установить их некоторое различие. В спектре редокс-анионита на замещение хлора указывает исчезновение интенсивной полосы связи S—Cl при 1375 см^{-1} . В области колебаний связи C—N полимеров имеются две полосы поглощения 1317 и 1180 см^{-1} .

Проведенными исследованиями показана целесообразность использования сульфохлоридных производных для синтеза редокс-ионитов. В зависимости от природы введенных активных групп температура начала разложения полимеров различна. Исходный сополимер начинает разлагаться при 170° . Введение хиноидных групп приводит к повышению термической стабильности редокс-полимера, и деструкция начинается при 380° [13]. Наличие в структуре синтезированных полимеров различных ионогенных и окислительно-восстановительных групп позволило использовать их в качестве селективных сорбентов, экстрагентов для ионов некоторых металлов в гидрометаллургии, для их обратимого окисления или восстановления и последующей сорбции продуктов реакции в одну стадию, очистки водных растворов от органических примесей путем окисления или восстановления [5].

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
21 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Е. Ергожин, Ф. Т. Шостак, Успехи химии, 34, 2220, 1965.
2. Г. Дж. Кассиби, К. А. Кун, Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры), «Химия», 1967.
3. Н. Г. Cassidy, J. Polymer Sci., D6, 1, 1972.
4. Б. А. Мухитдинова, Е. Е. Ергожин, Сб. Мономеры и полимеры, «Наука», Алма-Ата, 1973, ч. 7, стр. 3.
5. Е. Е. Ергожин, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, Ю. Е. Синяк, В. Ф. Столбов, В. В. Краснощеков, Космическая биология и медицина, 1971, № 5, 73.
6. Е. Е. Ергожин, Б. А. Жубанов, Р. Б. Атшабарова, Авт. свид. 309021, 1970; Бюлл. изобретений, 1971, № 22, 93.
7. Е. Е. Ергожин, Р. Б. Атшабарова, С. Р. Рафиков, Б. А. Мухитдинова, Б. А. Жубанов, Авт. свид. 435253, 1972; Бюлл. изобретений, 1974, № 25, 82.
8. Е. Е. Ергожин, С. Р. Рафиков, Б. А. Жубанов, Р. Б. Атшабарова, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2126.
9. Е. Е. Ергожин, Б. А. Жубанов, Ю. А. Кушников, Л. Н. Продиус, Изв. АН КазССР, серия химич., 1970, 44.
10. В. Н. Прусов, Кандидатская диссертация, Алма-Ата, Институт химических наук АН КазССР, 1972.
11. Е. Е. Ергожин, М. Курманалиев, Н. А. Асанов, С. Р. Рафиков, Э. Жаназаров, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 957; Авт. свид. 530038, 1974; Бюлл. изобретений, 1976, № 36, 54.
12. Р. Б. Атшабарова, Е. Е. Ергожин, Б. А. Мухитдинова, С. Р. Рафиков, Изв. АН КазССР, серия химич., 1973, № 1, 61.
13. Р. Б. Атшабарова, Е. Е. Ергожин, Б. А. Мухитдинова, Б. А. Жубанов, Изв. АН КазССР, серия химич., 1975, № 3, 38.
14. Р. Б. Атшабарова, Е. Е. Ергожин, Б. А. Мухитдинова, Сб. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, НИИПМ, 1973, вып. 7, стр. 28.
15. Е. Е. Ергожин, Р. Б. Атшабарова, Б. А. Мухитдинова, Б. А. Жубанов, International Symposium on Macromolecules, Aberdeen, 1973, F 17, 359.

16. А. Б. Даванков, Е. В. Замбровская, И. Н. Вакова, Авт. свид. 146941, 1961; Бюлл. изобретений, 1962, № 9.
 17. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
 18. С. Р. Рафиков, Е. Е. Ергожин, Докл. АН СССР, 181, 899, 1968.
 19. Н. А. Платэ, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 250.
 20. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», 1977.
 21. К. М. Салладзе, Б. Я. Кельман, Сб. Химически активные полимеры, «Химия», 1968, стр. 188.
 22. А. С. Конищева, Н. М. Морозова, К. М. Ольшанова, Сб. Синтез и свойства ионобменных материалов, «Наука», 1968, стр. 115.
-

REDOX-IONITES BASED ON SULFOCHLORINATED POLYSTYRENES AND THEIR COPOLYMERS

Atshabarova R. B., Ergozhin E. E.

S u m m a r y

The reaction of the sulfochlorination of polystyrene and its copolymers with divinylbenzene of the usual and macropore structures is studied. The optimum conditions for the synthesis of sulfochlorinated polymers are found. It is shown that in distinct from low molecular alkyl aromatic hydrocarbons, the sulfochlorination of polystyrenes and their polymers carries out with the formation of monosubstituted derivatives. New redox linear and crosslinked polymers are synthesized using the condensation of sulfochlorinated macromolecules with quinones, di- and trioxybenzenes in the presence of the Friedel — Craft catalysts in a medium of waterless organic solvents and their basic physicochemical characteristics are studied. Some features of this reaction are found. Electron-ion-exchangers are obtained by the chemical modification of the unsubstituted sulfochloride groups. These are characterized with a relatively high chemical and thermal stability and mechanical strength.
