

УДК 541(64+183.12)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
СУЛЬФОНАФТАЛИНОВЫХ МАКРОСЕТЧАТЫХ  
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Рубене М. Х., Папукова Е. П., Кузнецова П. Н.*

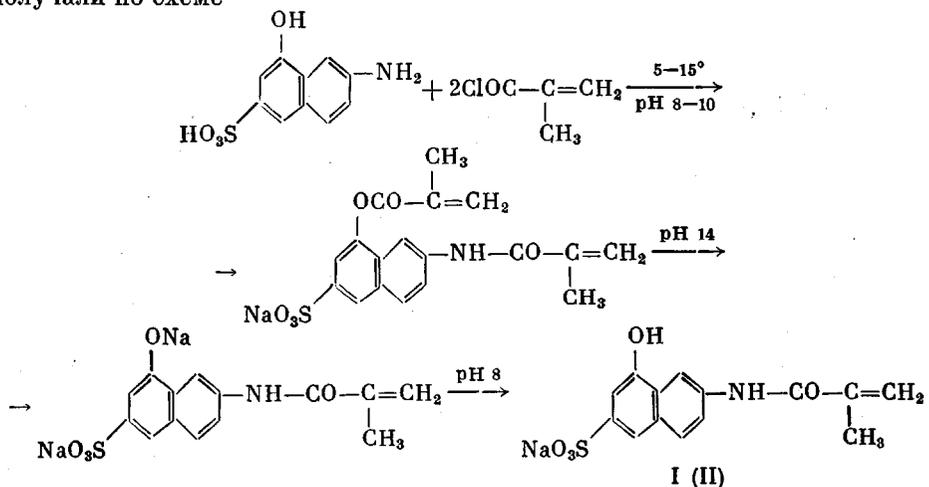
Описан синтез и сополиконденсация натриевых солей 2-(N-метакрилоил)амино-8-нафтол-6-сульфокислоты, 2-(N-метакрилоил)аминонафталин-6-сульфокислоты с дивинильными соединениями амидного типа — N,N'-этилен- и N,N'-гексаметилендиметакриламидом. Изучены свойства полученных макросетчатых сульфокатионитов, а также влияние изменения химической природы матрицы ионита на избирательность сорбции по отношению к аденозину. Показано, что высокая избирательность сорбции связана с наличием в матрице нафтольных или фенольных звеньев.

Сульфоиониты полимеризационного типа, содержащие нафталиновое ядро, получают путем сульфирования сополимеров винилнафталина или аценафтилена с дивинилбензолом [1, 2]. Однако винилнафталин мало доступен вследствие сложности его синтеза. Что касается аценафтилена, то имеются сведения о его высокой активности в реакциях гомо- и сополимеризации [3]. Сополимеры, полученные на основе аценафтилена и дивинилбензола, представляют собой сильно набухающие гели. Регулирование набухания изменением соотношения моно- и дивинильного соединения в реакционной смеси практически невозможно [4].

Между тем макросетчатые сульфоиониты полимеризационного типа, содержащие нафталиновое ядро, представляют интерес, с одной стороны, как иониты с повышенной проницаемостью, с другой — как специфические сорбенты с высокой избирательностью по отношению к ионам органических веществ. Такие иониты были получены нами на основе N-замещенных метакриламидов сульфокислот  $\alpha$ -нафтола и нафталина [5].

В данной работе описан синтез, полимеризация и сополимеризация натриевых солей 2-(N-метакрилоил)амино-8-нафтол-6-сульфокислоты (I), 2-(N-метакрилоил)аминонафталин-6-сульфокислоты (II) с дивинильными соединениями амидного типа — N, N'-этилен- (III) и N, N'-гексаметилендиметакриламидом (IV).

Синтез метакриламидных производных нафталин- и нафтолсульфокислот осуществляли путем ацилирования соответствующих сульфоаминопроизводных нафталина хлорангидридом метакриловой кислоты. Так, I и II получали по схеме



Полимеризацию I проводили в чистом ДМФ и в водном растворе ДМФ (ДМФ : H<sub>2</sub>O=1 : 1) в присутствии ДАК. Концентрацию I в растворе изменяли от 20 до 50%. Характеристическая вязкость, определенная в 0,2 М растворе NaCl, увеличивается с повышением концентрации мономера в исходной смеси. Наибольшие значения характеристической вязкости наблюдаются у полимеров, полученных в водном растворе ДМФ (рис. 1).

Сополимеризацию I с IV и III осуществляли в 50%-ном водном ДМФ в присутствии ДАК.

Для выяснения зависимости набухания нафталинсодержащих сульфокатионитов (СНК) от концентрации мономерной смеси была поставлена

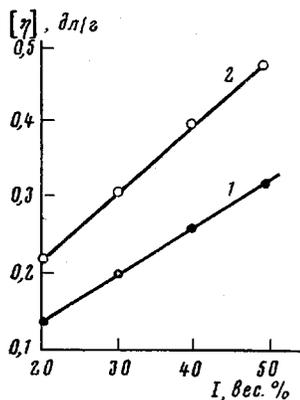


Рис. 1

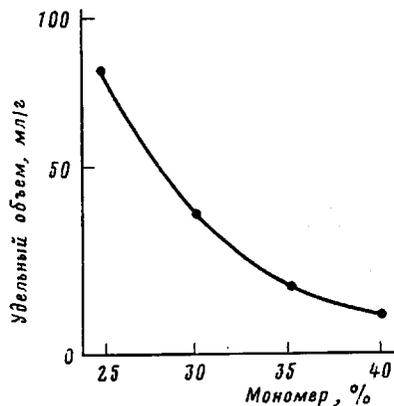


Рис. 2

Рис. 1. Изменение характеристической вязкости Na-соли поли-2-(N-метакрилонл)амино-8-нафтол-6-сульфокислоты, полученной при различной концентрации раствора мономера в ДМФ (1) и в 50%-ном водном ДМФ (2)

Рис. 2. Зависимость набухания сульфокатионита СНК-Э15, полученного при различной концентрации мономерной смеси

серия опытов по сополимеризации I с 15 мол. % III при изменении концентрации мономеров от 25 до 40%. Статическая обменная емкость всех образцов была одинаковой и составляла 2,70–2,80 мг-экв/г, что позволило сравнить набухание в виде удельных объемов в набухом состоянии образцов сополимеров I с III, полученных при различной концентрации мономеров в реакционной смеси. Как видно из рис. 2, увеличение концентрации мономеров в 1,5 раза сопровождается изменением удельного объема почти в 9 раз. Особенно значительное увеличение удельного объема наблюдается при понижении концентрации мономеров от 30 до 25%. В области 35–40%-ной концентрации набухание (удельный объем) ионитов изменяется постепенно, причем значения удельных объемов сульфокатионитов (10 мл/г и менее), позволяющих использовать их в качестве сорбентов, можно достичь при концентрации мономерной смеси не менее 40%. Увеличение концентрации мономерной смеси выше 40% невозможно из-за ограниченной растворимости мономеров.

Можно предположить, что весьма высокое набухание сульфокатионитов при сополимеризации в разбавленных растворах (20–30%-ных) обусловлено главным образом внутримолекулярной циклизацией, за счет «повешенной» двойной связи сшивающего агента, чему способствует не только понижение концентрации мономеров, но и усиление электростатического эффекта с увеличением разбавления мономерной смеси.

Состав сополимеров, выделенных на различных стадиях, указывает на более высокую активность III и IV при сополимеризации с I. На ранних стадиях сополимеризации сополимер значительно обогащен дивинильным соединением. При степени превращения 30–40% состав сополимера соответствует составу исходной смеси. Эти данные позволяют предположить весьма неоднородное распределение сшивающего агента в макро-

цепях. В конце процесса должно иметь место формирование более разреженных сеток, а возможно и линейных макроцепей, включенных в сетки.

Сополимеризацию I с III и IV осуществляли при концентрации мономерной смеси, равной 40 вес.%, обуславливающей получение образцов с ограниченным набуханием (табл. 1). На рис. 3 приведены кривые набухания макросетчатых ионитов, «шитых» III, IV, и сульфокатионита КРС.

Изменение набухания от содержания дивинильного соединения для

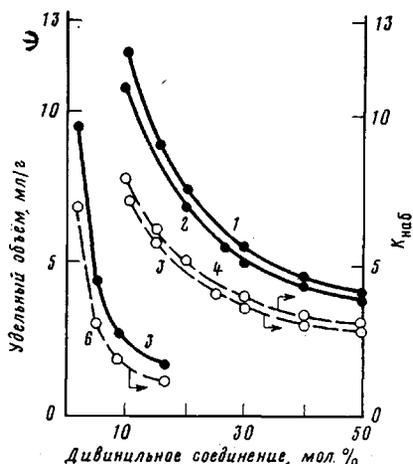


Рис. 3. Изменение набухания сульфокатионитов от типа и количества дивинильного соединения: 1-3 — изменение удельного объема, 4-6 —  $K_{наб}$ , 1, 4 — СНК-Г (дивинильное соединение IV), 2, 5 — СНК-Э (дивинильное соединение III), 3, 6 — КРС (дивинильное соединение *n*-дивинилбензол, моновинильное — стирол)

сульфокатионитов типа СНК происходит более плавно, чем для сульфокатионитов типа КРС. Сульфокатиониты, в которых дивинильными соединениями являются *N,N'*-алкилендиметакриламиды, имеют одинаковый характер изменения набухания от содержания дивинильного соединения. При этом коэффициенты набухания  $K_{наб}$  сополимеров, содержащих III и IV, практически равны, несмотря на большие межсеточные расстояния в

Таблица 1

Макросетчатые сульфонафталиновые полиэлектролиты

Сорбент	Содержание дивинильного соединения, мол.%		Обменная емкость, мг-экв/г		Удельный объем, мл/г	$K_{наб}$
	IV	III	рассчитано	найдено		
СНК-10Г	10	—	2,98	2,88	12,0	7,8
СНК-15Г	15	—	2,84	2,70	8,8	6,0
СНК-20Г	20	—	2,70	2,63	7,4	5,0
СНК-30Г	30	—	2,41	2,28	5,4	3,8
СНК-40Г	40	—	2,10	2,02	4,5	3,2
СНК-50Г	50	—	1,79	1,71	4,0	3,0
СНК-10Э	—	10	3,04	2,97	11,0	7,3
СНК-20Э	—	20	2,80	2,72	6,9	4,7
СНК-25Э	—	25	2,68	2,57	5,8	4,0
СНК-30Э	—	30	2,55	2,50	5,0	3,5
СНК-40Э	—	40	2,28	2,24	4,3	3,0
СНК-50Э	—	50	1,98	1,88	3,9	2,9

последнем случае, что, вероятно, связано с более гидрофобной природой IV. Область набухающих образцов для ионита КРС лежит в весьма узком интервале содержания ДВБ (2–5%). При содержании дивинилбензола 17% ионит практически не набухает, тогда как макросетчатые иониты СНК даже при 20–30%-ном содержании III или IV характеризуются весьма высоким набуханием. Наибольший интерес представляют сульфокатиониты, содержащие 15–30% III и IV, полученные при концентрации мономерной смеси 40%, имеющие  $K_{наб}=3,5–4,5$ , отличающиеся высокой проницаемостью и хорошими механическими свойствами.

С целью выяснения влияния химической структуры макросетчатых ионитов на избирательность сорбции, в матрицу сорбента были введены фенольные и бензолные звенья, а также нафталиновые звенья вместо нафтольных. При этом в качестве сомономеров были использованы *N*-метакрилоил-*n*-аминофенол (V), II, Na-соль *n*-сульфофенилметакриламида (VI) и I. Реакции проводили в аналогичных условиях сополимеризации I с IV. Были получены тройные сополимеры VI – V – IV, I – V – IV и I – VI – IV.

Состав полученных сополимеров значительно отличался от состава исходных мономерных смесей (табл. 2). В первых двух сополимерах преобладали звенья V, а в третьем – звенья VI. Выход тройного сополимера составлял 50–80% (от исходной смеси мономеров).

Таблица 2

Коэффициенты избирательности сорбции аденозина на сульфокатионитах различной структуры

Мономеры		Соотношение мономеров в исходной смеси, $M_1 : M_2$	Содержание IV, мол. %	Соотношение звеньев в сополимере $m_1 : m_2$	$K_{наб}$	$K_{изб}$
$M_1$	$M_2$					
VI	V	1	10	0,55	4,4	14
I	V	2	5	0,82	4,0	72
I	VI	2	28	0,58	4,3	21
VI	–	–	28	–	4,4	9
I	–	–	29	–	3,7	100
II	–	–	40	–	5,9	8

Наибольшую активность V по сравнению с Na-солями сульфокислот, по-видимому, можно объяснить наличием OH-группы в ароматическом ядре, обуславливающим более высокую активность двойной связи вследствие эффекта сопряжения. Пониженная активность сульфопроизводных связана также с электростатическим эффектом, характерным для сополимеризации мономеров с сильноионизованными группами. Интересно, что замена бензольного ядра нафталиновым понижает способность к сополимеризации. Это указывает на то, что помимо эффекта электростатического отталкивания имеют место стерические факторы, связанные с наличием объемного заместителя.

Существенное различие наблюдается в реакционной способности I и II по отношению к IV, связанное, по-видимому, с эффектом сопряжения и поляризуемостью двойной связи. При сополимеризации I и II имеет место значительное обогащение сополимера звеньями IV при низком выходе.

Высокое набухание макросетчатых ионитов, полученных на основе II по сравнению с сополимерами I и IV, особенно в разбавленных растворах, возможно связано с интенсификацией внутримолекулярной циклизации в процессе сополимеризации вследствие меньшей активности II.

Что касается влияния изменения химической природы матрицы на избирательность сорбции, то макросетчатый ионит, полученный сополимеризацией VI и IV, оказался малоизбирательным по отношению к аденозину. При этом введение в матрицу фенольных звеньев незначительно увеличивает избирательность. Коэффициент избирательности  $K_{изб}$  аденозина на сополимерах I и IV, содержащих нафтольные звенья, на порядок больше, причем введение в сополимер избытка фенольных звеньев по отношению к нафтольным звеньям не снижает избирательность сорбции. Сополимеры I – VI – IV, содержащие избыток звеньев VI, обнаруживают весьма низкую избирательность.

Таким образом, наблюдается довольно сложная картина влияния химической структуры матрицы на избирательность сорбции, во всех случаях, однако, связанную с наличием в матрице нафтольных и фенольных звеньев.

Отсутствие избирательной сорбции на сополимерах VI – V – IV указывает на то, что для образования дополнительного взаимодействия, обуславливающего повышение избирательности сорбции, важно расположение OH-групп по отношению к ионогенной группе [6].

Исключительная роль ароматического гидроксила в повышении избирательности сорбции подтверждается также весьма низкой избирательностью сорбции сополимеров II — IV по отношению к аденозину.

**Синтез I.** К охлажденному до 3—5° раствору 480 г (2,0 моля) 2-амино-8-нафтол-6-сульфокислоты в 2 л 2н. раствора NaOH постепенно добавляли 420 мл (4,3 моля) хлорангидрида метакриловой кислоты так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 10—15°. Время введения хлорангидрида 1,5 ч. Образовавшуюся густую массу выдерживали 1 ч при комнатной температуре. Затем реакционную смесь охлаждали до 3—5° и постепенно вводили 0,5 л 2н раствора NaOH и 1 л 8н. раствора NaOH так, чтобы температура не превышала 10—15°. Образовавшийся раствор через 45 мин. нейтрализовали концентрированной HCl до pH 8. Отфильтровывали выпавший осадок и кристаллизовали из воды (3,5 л). Выход 440 г (66,8%).

Найдено, %: C 51,05; H 3,69; S 9,58; N 4,19. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>SNNa.  
Вычислено, %: C 51,06; H 3,67; S 9,74; N 4,25.

**Сополимеризация I с IV.** 2,27 г (0,00882 моля) IV растворяли при энергичном перемешивании и температуре 50° в 12 мл ДМФ. Затем добавляли 11,3 мл деминерализованной воды и 19,2 г (0,05 моля) I (влажность 14,3%). В образовавшийся раствор вводили 0,0933 г (0,5% от веса мономера) ДАК, предварительно растворенного в 2 мл ДМФ. Температуру поднимали до 70°. Через 10 мин образовывался гель. Выключали мешалку. Дальнейший режим сополимеризации: 70° — 30 мин; 80° — 60 мин, 100° — 3 ч. После охлаждения полученный сополимер обрабатывали деминерализованной водой. Выход 85%. Емкость по иону натрия 2,70 мг-экв/г; удельный объем 8,8 мл/г; K<sub>наб</sub>=6,0.

**Сополимеризация I с III.** 243 г (0,65 моля, влажность 12%) I и 43,9 г (0,217 моля) III растворяли в 163 мл деминерализованной воды и 185 мл ДМФ. После полного растворения при перемешивании и 50° вводили 1,282 г (0,5% от веса мономеров) ДАК; температуру поднимали до 70°. Гель образовался через 5 мин. Без перемешивания выдерживали образовавшийся гель при 70° 30 мин, при 80° — 1 ч, 90° — 1 ч и 2 ч при 100°, измельчали, обрабатывали водой, сушили. Выход 70%. Емкость по иону натрия 2,57 мг-экв/г, удельный объем 5,8 мл/г, K<sub>наб</sub>=4,2.

Статическую обменную емкость сульфокатионитов (содержание сульфогрупп) определяли потенциометрическим титрованием в присутствии ионита. Предварительно навеску ионита заливали избыточным количеством 10%-ного раствора NaCl и выдерживали при периодическом перемешивании. Время контакта с NaCl изменяли от 6 до 12 ч по мере возрастания содержания дивинильного компонента в ионите. Титрант — 0,1 н. раствор NaOH.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 915267 (ФРГ). Оpubл. в РЖХим., 1956, № 11, 34073П.
2. Петров Г. С., Пашков А. Б., Тугов В. С. А. с. 105382 (СССР). — Оpubл. в Б. И., 1956, № 6.
3. Ballesteres J., Howard G., Teasdall L. J. *Macromolec. Sci.—Chem. A*, 1977, v. 11, N 1, p. 23.
4. Doplar D., Mahorcic M., Pirs M. *Makromolek. Chem.*, 1965, B. 84, S. 108.
5. Рубене М. Х., Кузнецова Н. Н., Папукова К. П., Штрауса А. С., Самсонов Г. В. А. с. 597685 (СССР). — Оpubл. в Б. И., 1978, № 10.
6. Л. В. Дмитренко. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1974.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 18.XI.1980

#### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SULFONAPHTHALENE MACRONETWORK POLYELECTROLYTES]

Rubene M. Kh., Papukova K. P., Kuznetsova N. N.

#### Summary

The synthesis and copolymerization of sodium salts of 2-(N-methacryloyl)amino-8-naphthol-6-sulfonic acid and 2-(N-methacryloyl)aminonaphthalene-6-sulfonic acid with divinyl compounds of amide type: N,N'-ethylene- and N,N'-hexamethylenedimethacryl amide are described. The properties of macronetwork sulfocationite products and the influence of the change of chemical nature of ionite matrix on the selectivity of the sorption towards adenosine have been studied. The relation of the high selectivity of the sorption with the presence of naphthol and phenol units in the matrix was shown