

УДК 541(183.12+64):542.944

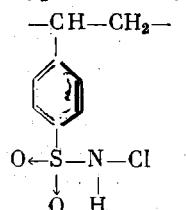
КАТИОННЫЕ С ХЛОРИРУЮЩИМИ, ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ И БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Богочек Р., Коциолек-Балявейдер Э.

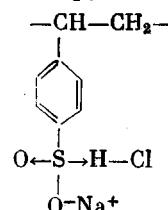
Многоэтапной химической модификацией сульфонатсодержащего стирол-дивинилбензольного сополимера макропористой структуры получен катионит с N-монохлорсульфамидными функциональными группами $-SO_2NCl-H^+$. Химическое строение этого катионита установлено с помощью элементного и функционального анализа, а также с помощью ИК-спектров. Исследована его устойчивость в сухом состоянии и в среде воды, 1 н. H_2SO_4 и 1 н. $NaOH$. Определена сорбционная способность и селективность этого катионита для ряда катионов, исследованы его хлорирующие свойства и пригодность для бромирования и иодирования органических соединений, а также окислительные свойства. На естественной речной воде определены бактерицидные свойства полученного катионита.

Значение ионообменных смол в народном хозяйстве общеизвестно. Некоторые из них, особенно азотсодержащие, характеризуются существенным недостатком: в процессе подготовки растворов с биодеградирующими компонентами сорбенты подвергаются вредным микробиологическим процессам, приводящим к плесневению.

Цель настоящей работы — получение и исследование катионитов, обладающих также бактерицидными свойствами. Катиониты представляют собой стирол-дивинилбензольные сополимеры (стирол — ДВБ) макропористой структуры со следующими функциональными группами:



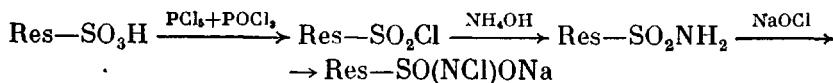
катионит в водородной форме



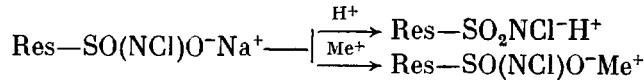
катионит в натриевой форме

Полимеры с N-монохлорсульфамидными группами в натриевой форме $-SO_2NClNa$ на основе линейного полистирола впервые синтезировал Накамура, который обнаружил их бактерицидное действие [1]. Эмерсон и сотр. получили сшитые сополимеры стирола и ДВБ, включающие названные выше группы, и исследовали их бактерицидные свойства в контакте с природной водой (обеззараживание воды) [2]. Эти смолы были в значительной степени неоднородны; они содержали наряду с N-монохлорсульфамидными группами также сульфонатные в количестве более чем 20 мол. %. В последнее время появились препараты с функциональными группами $-SO_2NClNa$, связанными с линейным ПС и применяемыми для иодирования протеинов в присутствии NaI [3, 4]. В приведенных сообщениях, предметом исследования которых было бактерицидное действие N-монохлорсульфамидных смол натриевой формы, не содержится информации о катионообменной способности этой функциональной группы. Не исследованы также до сих пор их хлорирующие свойства, а в специфических условиях — бромирующие, иодирующие, равно как и окислительные свойства. Неизвестна также устойчивость этих смол в сухом состоянии или в водной среде.

В настоящей работе макропористый высокосшитый сульфонатный катионит подвергали следующим превращениям:



(Res – макропористый сополимер стирола и дивинилбензола), что позволило получить более однородный конечный продукт, содержащий только ничтожные количества нежелательных сульфонатных групп (ниже 0,3 мг-экв/г). Катионит способен к процессам обмена катионов



В проведенных ранее исследованиях методом ИК-спектроскопии было установлено, что солевые формы этого катионита содержат группы N-моносульфимидной кислоты, тогда как водородная форма характеризуется наличием N-монохлорсульфамидной группы.

Для синтеза использовали Вофатит KS-10 (производства VEB Chemiekombinat Bitterfeld, ГДР) – торговый сульфонатный катионит на основе сополимера стирола с 20% ДВБ (содержание групп SO_3H 4,2 мг-экв/г). Хлорирование этого катионита проводили смесью $\text{PCl}_5 + \text{POCl}_3$ при 105° в течение 1 ч после предварительного набухания в POCl_3 [5]. Продукты, содержащие сульфохлоридные группы $-\text{SO}_2\text{Cl}$, смешивали с 10–25%-ным водным раствором амиака при $0–5^\circ$ в течение 1 ч, получая сополимер с сульфамидными функциональными группами $-\text{SO}_2\text{NH}_2$. Далее его обрабатывали 0,2–4 м. водным раствором NaOCl при $5–25^\circ$ до полного исчерпания функциональных групп. После реакции сополимер отфильтровывали, промывали водой до исчезновения хлоридов в фильтрате, а затем ацетоном и сушат на воздухе 1 сут. Сополимер стирол – ДВБ содержал функциональные группы в виде натриевой соли N-монохлорсульфимидной кислоты (CXCI-Na^+). Воздействуя на него 0,1–2 н. соляной кислотой, получали водородную форму этого катионита, т. е. сополимер с N-монохлорсульфамидными группами в водородной форме (CXCA-H^+).

Количество функциональных групп в сополимерах определяли элементным анализом (S, N, Cl) и исследованием катионообменной способности, которую изучали методом потенциометрического титрования образцов (0,2–0,5 г) 0,1 н. раствором NaOH в среде 50 мл 1 н. NaCl . Содержание активного хлора находили обработкой навески 0,3–0,4 г продукта в 25 мл 3 н. HCl , содержащего 2 г KI , и титрованием выделившегося через 1 сут иода с помощью 0,1 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Устойчивость CXCI-Na^+ исследовали в сухом состоянии при комнатной температуре (на открытом воздухе) в темноте и в закрытой стеклянной банке, а также при $50–100^\circ$. После проведения названных операций определяли каждый раз содержание активного хлора в сополимере. Изучали поведение CXCI-Na^+ и CXCA-H^+ в среде воды, 1 н. NaOH и 1 н. H_2SO_4 при 20, 60 и 100° . Термическую устойчивость CXCI-Na^+ находили методом динамического ТГА, используя дериватограф OD-102 (МОМ, Венгрия).

Сорбцию металлов исследовали в статических условиях, используя CXCI-Na^+ . Навески сорбента ~1 г (3 мг-экв) обрабатывали 30 мл 0,1 н. раствора соли металла. Через 24 ч концентрацию металла в равновесном растворе определяли аналитическими методами, характерными для данного катиона. Хлорирующие свойства CXCI-Na^+ исследовали, поместив образец 1 г смолы в 30 мл 0,1 н. водного раствора фенола и определяя количество полученного хлорфенола. Бромирование и иодирование фенола с помощью этого сополимера проводили таким же методом, как и хлорирование, добавляя одновременно в реакционную среду удвоенное количество (6 ммоль) NaBr или NaI . Окислительные свойства CXCI-Na^+ исследовали контактированием образцов смолы с 1 н. Na_2SO_3 ; 0,1 н. FeCl_2 ; 0,1 н. COCl_2 и 0,1 н. NH_4Cl . Бактерицидные свойства CXCI-Na^+ изучали, поместив образцы 0,25 г смолы в 500 мл воды, взятой из реки Быстшица недалеко от Вроцлава и перемешивая в течение нескольких часов. В пробах речной воды, а также в пробах после обработки ионитом определяли количество бактерий в 1 мл с применением агарового подслоя и устанавливали титр колибактерий, применяя лактозовую питательную среду с бромкрезолпурпуром. Через 48 ч пробы, которые взвршивались, перемещали на подслойку с бриллиантовым зеленым.

Химической модификацией сульфонатного катионита после нескольких последовательных превращений были получены конечные сополимеры с функциональными группами либо в виде натриевой соли N-монохлорсульфимидной кислоты $-\text{SO}(\text{NCl})\text{O}^-\text{Na}^+$, либо N-монохлорсульфамидными группами $-\text{SO}_2\text{NCl}^-\text{H}^+$. На первой стадии модификации в результате хлорирования катионита Вофатит KS-10 смесью $\text{PCl}_5 + \text{POCl}_3$ образуется сопо-

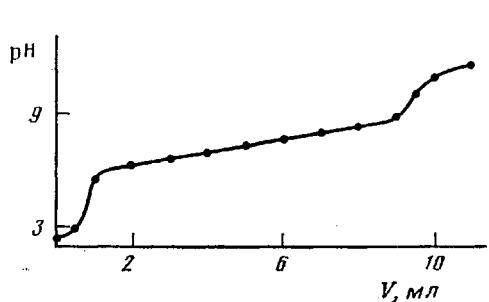


Рис. 1

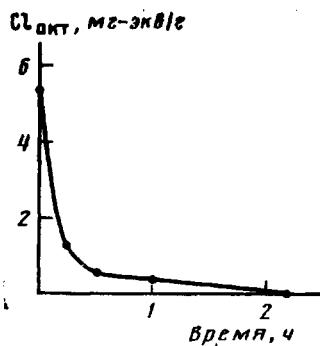


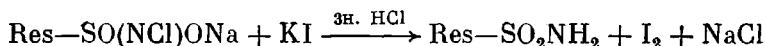
Рис. 2

Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования СХСА-Н⁺, полученного из 0,3258 г СХСИ-На⁺ активированием 1 н. HCl. V – количество 0,1 н. раствора NaOH

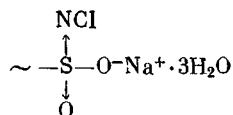
Рис. 2. Дехлорирование образца 1,0 СХСИ-На⁺ с помощью 50 мл 1 н. Na₂SO₃ при 20°

лимер с однородными сульфохлоридными функциональными группами в количестве 3,8 мг-экв/г, практически не содержащий сульфонатных групп (содержание групп SO₃H 0,1 мг-экв/г). Применение указанной хлорирующей смеси позволило перевести группы –SO₃H в –SO₂Cl за короткое время с практически 100%-ной конверсией. На второй стадии в результате взаимодействия сульфохлорированного сополимера с концентрированным водным раствором амиака при температуре, близкой к 0°, в основном был получен сульфамид, содержащий 3,9 мг-экв/г SO₂NH₂-групп и 0,3 мг-экв/г SO₃H-групп. На следующей стадии сульфамид подвергали обработке растворами гипохлорита натрия, получая СХСИ-На⁺. Последняя реакция протекает очень быстро: при действии на сульфамид примерно 2 м. раствором NaOCl (мольное соотношение 1 : 2) полное превращение наблюдается уже через 15 мин. Сополимер представлял собой матовые кремового цвета гранулы, отличающиеся легким запахом дезинфицирующих средств. Он содержал 3,05 мг-ат/г суммарного хлора, 2,80 мг-ат/г азота и 3,35 мг-ат/г серы.

Для определения содержания функциональных групп в СХСИ-На⁺ сополимер активировали соляной кислотой, получая СХСА-Н⁺, который подвергали потенциометрическому титрованию (рис. 1). По кривой титрования установлено присутствие в сополимере двух катионообменных групп с разной степенью кислотности: сильноакильной группы ~SO₃⁻ (~0,25 мг-экв/г) и группы –SO(NCl)O⁻ со значительно меньшей степенью кислотности (pK_a 7,2; 2,7 мг-экв/г). В присутствии KI в кислой среде СХСИ-На⁺ выделяется иод в количестве 5,35 мг-экв/г согласно реакции



На основании элементного анализа и добавочных исследований установлено, что полученная воздушно-сухая СХСИ-На⁺ содержит 14,3% влаги (определенна при 105°), отличается суммарной катионообменной способностью 2,95 мг-экв/г, в том числе 2,70 мг-экв/г в группах ~SO(NCl)O⁻, и суммарной электронообменной способностью ~5,40 мг-экв/г, т. е. содержит 9,6 вес. % активного хлора. На основании полученных результатов можно полагать, что основная функциональная группа в СХСИ-На⁺ имеет строение



Несколько большее содержание суммарного хлора в сополимере, чем это вытекает из аналитически установленного количества N-монохлорсульфамидных групп, вызвано присоединением хлора к двойным связям C=C, имеющимся в сетке полимера. Для подтверждения этого предположения

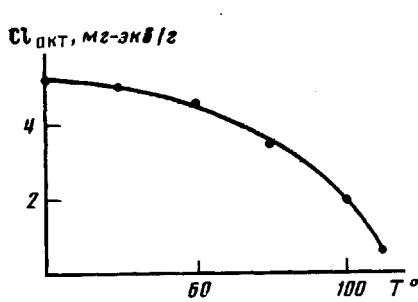


Рис. 3

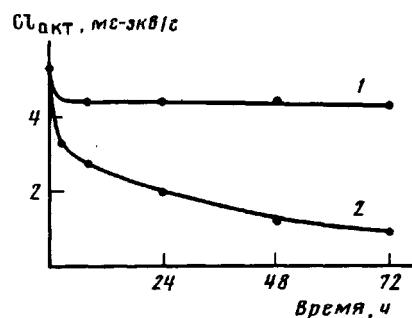


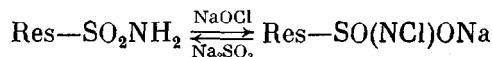
Рис. 4

Рис. 3. Изменение содержания активного хлора в СХСИ- Na^+ в процессе нагревания в течение 24 ч при различных температурах

Рис. 4. Дехлорирование СХСИ- Na^+ в процессе нагревания при 60 (1) и 100° (2)

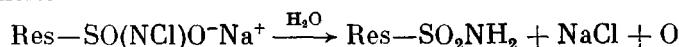
воздействовали раствором NaOCl на исходный сульфонатный катионит и констатировали после реакции присутствие в нем хлора в количестве 0,4 мг-ат/г. Большее количество серы в СХСИ- Na^+ , чем это следует из содержания двух типов функциональных групп, вызвано наличием в сетке сополимера мостиков $-\text{C}-\text{SO}_2-\text{C}-$, имеющихся в исходном катионите Вофатит KS-10.

Полученные сополимеры, содержащие активный хлор, характеризуются окислительными и хлорирующими свойствами и благодаря высокой степени сшивания сетки достаточно устойчивы к самоокислению и деградации. С целью исследования возможности регенерации этих катионитов в случае дезактивации, т. е. после потери активного хлора, проводили многократное их дехлорирование с помощью 1 н. Na_2SO_3 (рис. 2) и вновь хлорировали растворами NaOCl . Обнаружена обратимость реакции



с помощью элементного анализа, а также анализа ИК-спектра образцов после дехлорирования и определения содержания активного хлора в образцах после очередного хлорирования. ИК-спектры дехлорированных смол совпадают со спектрами исходного сополимерного сульфамида.

Для определения устойчивости СХСИ- Na^+ и СХСА- H^+ в сухом состоянии образцы хранили в воздухе и в закрытых банках. Через 6 мес в обоих случаях не наблюдали существенных изменений в содержании активного хлора. При хранении СХСИ- Na^+ в термостате в течение 24 ч при 40–110° (рис. 3) установлено, что до 50° потеря активного хлора незначительна и составляет ~10%. Выше этой температуры количество активного хлора понижается значительно быстрее и при 110° потеря составляет уже 90%. В процессе нагревания СХСИ- Na^+ при 60 и 100° в контакте с воздухом нормальной влажности (рис. 4) наблюдается быстрое разложение воздушно-сухой смолы уже в начальный момент. Это вызвано действием воды согласно схеме



По мере испарения воды происходит замедление или полное прекращение разложения смолы. При 60° после 11%-ного понижения содержания активного хлора дальнейшая его потеря замедляется. При 100° потеря активного хлора проходит значительно быстрее и глубже. После нагревания катионитов при постепенном понижении их активности содержание суммарного хлора не изменяется. При промывании этих образцов водой обнаружено присутствие значительного количества ионов Cl^- в фильтрате. Понижение массы во время прогревания образцов связано с испарением воды, которая при комнатной температуре даже во время сушки в вакууме удаляется очень медленно. В меньшей степени это относится к потере смолой активности (выделение кислорода).

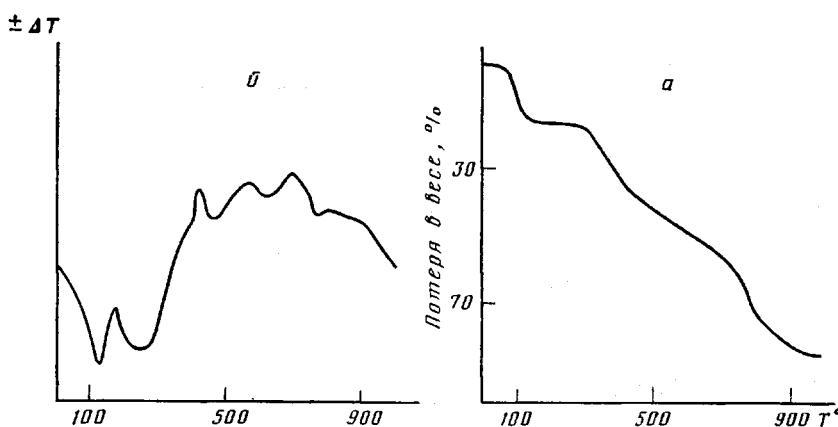


Рис. 5. Кривые динамического ТГА (а) и ДТА (б) при нагревании на воздухе CXCI-Na⁺ со скоростью 10 град/мин

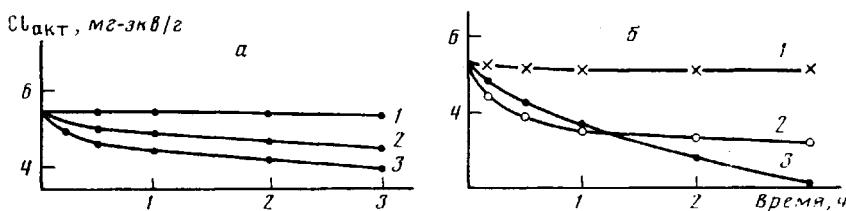
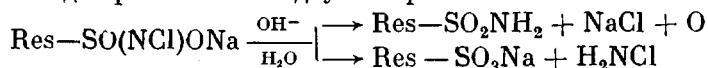


Рис. 6. Дехлорирование CXCI-Na⁺ в среде 1 н. H₂SO₄ (1), 1 н. NaOH (2) и в воде (3) при 60 (а) и 100° (б)

Из диаграммы термического анализа образца CXCI-Na⁺ (рис. 5) следует, что до 150° сополимер теряет влажность, что сопровождается 14,5%-ной потерей в весе. В пределах 150–320° смола подвергается эндо-термическому превращению без потери веса. В интервале 320–450° она разлагается в сильно экзотермическом процессе, теряя группу $-SO_2N=$, что соответствует потере в весе ~19%. Выше 450° происходит сгорание и коксование макромолекулярного каркаса.

При обработке образцов CXCI-Na⁺ водой, 1 н. H₂SO₄ и 1 н. NaOH при комнатной температуре в течение 20 дней установлено, что по истечению этого времени сополимер сохраняет следующий уровень активности: в 1 н. H₂SO₄ – 96,4%; в 1 н. NaOH – 86,0% и в воде – 86,4% (табл. 1). При температуре до 60° в среде воды и 1 н. NaOH разложение сорбента протекает быстрее, тогда как в 1 н. H₂SO₄ (как и при комнатной температуре) смола значительно устойчивее (рис. 6). При 100° в щелочной среде происходит разложение в двух направлениях

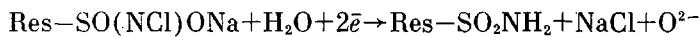


Подогревание CXCI-Na⁺ в течение 3 ч при 100° в среде 1 н. NaOH привело к увеличению содержания добавочных сульфатных групп до 0,6 мг-экв/г вследствие гидролиза функциональных групп сополимера.

Таблица 1
Содержание активного хлора в CXCI-Na⁺ после контакта
с водой, 1 н. H₂SO₄ и 1 н. NaOH при 20°
(Исходное содержание активного хлора в сополимере 5,35 мг-экв/г)

Время, сут	Содержание активного хлора в смоле (мг-экв/г) после выдержки в среде		
	воды	1 н. H ₂ SO ₄	1 н. NaOH
2	5,20	5,30	5,30
5	5,02	5,22	4,98
10	4,94	5,20	4,86
20	4,62	5,16	4,60

Исследуя процесс обмена катионов СХСИ- Na^+ , установили, что этот процесс протекает без разрушения функциональных групп только в отсутствие ионов с восстановительными свойствами. В присутствии восстановителей смолы окисляют их, теряя одновременно активный хлор; сами они превращаются в сульфамиды, не проявляющие в этих условиях катионобменных свойств



В таком случае к раствору до обработки катионитом следует добавить гипохлорит с целью окисления этих веществ. Если катионы не характеризуются окислительно-восстановительными свойствами, процесс их обмена протекает без разрушения функциональной группы и при обратимости реакции. Из табл. 2, в которой даны результаты сорбции катионитов на СХСИ- Na^+ , следует, что изучаемый сополимер проявляет самое малое сродство к калию, натрию, рубидию, а затем к Fe^{3+} и алюминию. К остальным исследуемым катионам сорбент проявляет большое сродство. В контакте с Fe^{2+} смола сорбирует ~45% этого катиона, а следующие 40% Fe^{2+} окисляются до Fe^{3+} , находящегося в растворе. Это относится и к Co^{2+} , который смола связывает в количестве 67,0%, а дополнительные 15,0% Co^{2+} окисляют до Co^{3+} , который также находится в растворе. В случае NH_4^+ смола ведет себя специфически: происходит интенсивное окисление этого катиона с выделением пузырьков газообразного азота.

При обработке СХСИ- Na^+ фенолами исследовали хлорирующие свойства этого сополимера. Уже через несколько минут наблюдали протекание реакции хлорирования и образования хлорфенолов, что сопровождалось ростом щелочности раствора до $\text{pH} \sim 9$ и изменением окраски смолы с кремовой на фиолетовую. Через несколько дней смола потеряла полностью

Таблица 2

Сорбция катионов металлов с помощью СХСИ- Na^+
(Соотношение Na : металл — эквивалентное, время 24 ч, 20°)

Катион	Соединение	рН		Степень замещения Na на металл, %	Катион	Соединение	рН		Степень замещения Na на металл, %
		исходное	конечное				исходное	конечное	
H^+	HCl	1,00	1,77	84,6	Zn^{2+}	ZnCl_2	6,56	7,09	81,6
Li^+	LiCl	7,47	10,18	94,8	Cd^{2+}	CdCl_2	6,94	7,02	92,4
K^+	KCl	6,70	9,93	6,9	Hg^{2+}	HgCl_2	5,31	7,24	78,8
Rb^+	RbCl	6,91	9,62	48,7	Ni^{2+}	NiCl_2	7,09	7,21	87,2
NH_4^+	NH_4Cl	6,56	3,15	—	Pb^{2+}	PbCl_2	5,21	6,01	89,3
Ag^+	AgNO_3	6,93	3,78	93,6	Mn^{2+}	MnCl_2	7,23	7,88	78,0
Mg^{2+}	MgCl_2	7,11	9,52	76,4	Fe^{2+}	FeCl_2	4,01	2,95	45,6
Ca^{2+}	CaCl_2	7,94	8,57	85,6	Fe^{3+}	FeCl_3	3,22	4,04	61,2
Sr^{2+}	SrCl_2	7,09	8,90	87,2	Al^{3+}	AlCl_3	4,82	5,35	58,0
Ba^{2+}	BaCl_2	7,32	9,13	88,0	Cr^{3+}	CrCl_3	4,12	5,04	92,0
Cu^{2+}	CuCl_2	5,60	5,83	98,0					

Таблица 3

Исследование дезинфицирующей способности СХСИ- Na^+ при контакте с речной водой

Вид исследования	Количество бактерий в 1 мл	
	природная вода	вода после контакта с СХСИ- Na^+
На агаре, 20°, 72 ч	24 800	62
На агаре, 37°, 24 ч	15 600	136
НВЧ*	70 000	0
Титр коли **	0,001	100

* Наиболее вероятное число бактерий группы коли в 100 мл исследуемой воды, определенное по таблицам и теории вероятности.

** Минимальный объем воды, в котором выявили колибактерии.

активный хлор, причем 78,0% хлора образовало хлорфенол, а 22,0% хлора перешли в раствор в виде хлоридов. В случае проведения такой же реакции в присутствии в растворе NaBr или NaI через 24 ч наблюдали количественное образование в растворе соответственно 2,4,6-трибромфенола или 2,4,6-триiodфенола.

Исследуя поведение CXSII-Na^+ в контакте с природной водой, установили, что этот сорбент проявляет очень сильные бактерицидные свойства. Взятая для исследований проба речной воды отличалась очень большим загрязнением и содержала значительное количество бактериальных колоний (табл. 3). Проба воды после обработки ионитом характеризовалась существенно пониженным титром колибактерий, а общее количество бактериальных колоний в 1 мл, определяемое на агаре, уменьшилось больше чем в 100 раз по сравнению с пробой нормальной воды. В ходе дезинфекции активный хлор из смолы переходит постепенно в воду в виде хлорида. С расходованием активного хлора смолу можно регенерировать растворами гипохлорита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nakamura Y. // J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc. 1954. V. 57. P. 818; Chem. Abstrs. 1955. V 49. 10661b.
2. Emerson D. W., Shea D. T., Sorensen E. M. // Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development. 1978. V. 17. № 3. P. 269.
3. Markwell M. A. K. // Anal. Biochem. 1982. V. 125. P. 427.
4. Pierce Bio-Research Products Technical Bulletin «Iodo-Beads». 1984.
5. Bogoczek R., Kociolek-Balyaveider E. Pat. 132, 284 Poland. 1984.

Институт технологии химической
и пищевой промышленности
Экономической академии им. Оскара Ланге
во Вроцлаве, Польша

Поступила в редакцию
29.V.1986

CATION EXCHANGERS HAVING CHLORINATING, OXIDATIVE AND BACTERICIDE PROPERTIES

Bogochek R., Kociolek-Balyaveider E.

Summary

The cation exchanger having N-monochlorosulfamide $-\text{SO}_2\text{NCl}-\text{H}^+$ functional groups has been obtained by multistage chemical modification of sulfonate-containing styrene-divinylbenzene copolymer of macroporous structure. The chemical structure of this cation exchanger was determined using elemental and functional analysis and IR-spectroscopy. Its stability in dry state, in water, in 1 n. H_2SO_4 and 1 n. NaOH was studied. The sorption capacity and selectivity for some cations was determined, oxidative and chlorinating properties and capacity to bromination and iodination of organic compounds were studied. The bactericide properties of obtained cation exchanger were determined for natural river waters.