

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

А. А. ВАСИЛЬЕВ

**СИНТЕЗ
ПОЛИМЕРНЫХ
НЕРАСТВОРИМЫХ
СУЛЬФО-
КИСЛОТ**

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. ВАСИЛЬЕВ

СИНТЕЗ
ПОЛИМЕРНЫХ
НЕРАСТВОРИМЫХ
СУЛЬФОКИСЛОТ
СУЛЬФОКИСЛОТНЫХ ИОНИТОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ЛЕНИНГРАД

1971

Синтез полимерных нерастворимых сульфокислот (сульфокислотных ионитов). 1971. Васильев А. А. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1—300.

Нерастворимые полимерные соединения, содержащие сульфогруппы и обладающие свойствами сильных кислот, больше всего распространены среди ионообменных сорбентов.

С каждым годом увеличивается число сульфокислотных сорбентов на основе мономерных и полимерных ароматических и алифатических соединений. В отечественных и иностранных монографиях главное место отведено теории ионного обмена и применению ионитов и очень мало внимания уделено синтезу ионообменных полимеров. До настоящего времени не обобщен и критически не рассмотрен содержащийся в патентах, периодической литературе и т. д. большой материал по синтезу сульфокислотных полиэлектролитов, а также появившиеся, главным образом в последние годы, сообщения по вопросам механизма образования и структуры некоторых из указанных полимеров.

Предлагаемая монография является попыткой критического обобщения и систематизации обширного материала по синтезу сульфокислотных ионитов, получаемых методами поликонденсации, а также на основе полимеризационных и поликонденсационных высокомолекулярных соединений. Илл. — 24, табл. — 84, библ. — 504.

О т в. р е д а к т о р — член-корреспондент АН СССР,
проф. М. М. К О Т О Н

ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди ионообменных сорбентов (ионитов) наиболее распространены синтетические нерастворимые полимерные соединения, содержащие сульфогруппы и обладающие свойствами сильных кислот.

С каждым годом возрастает число сульфокислотных ионитов на основе мономерных и полимерных ароматических и алифатических соединений. В отечественных и иностранных монографиях по ионному обмену до настоящего времени главное внимание уделяется теории ионного обмена и применению ионитов и, как правило, значительно меньше — вопросам синтеза ионообменных сорбентов. Специальные монографии по этим вопросам очень малочисленны. Лучшая из них — изданная в 1960 г. в Варшаве книга Т. И. Рабека [1]. Первой и единственной советской монографией по синтезу ионитов является изданная в том же году очень небольшим тиражом книга Ф. Т. Шостака и Ю. В. Горохолинского [2]. К сожалению, малый объем монографии, посвященной описанию синтеза ионообменных сорбентов всех видов, ограничил возможности авторов при описании синтеза сульфокислотных ионитов.

В монографии Г. В. Самсонова, Е. Б. Тростянской, Г. Э. Елькина [3], изданной в 1969 г., в первой главе излагаются современные представления в области синтеза и анализа строения нерастворимых полиэлектролитов, причем материал излагается преимущественно с точки зрения проблемы синтеза и изучения структуры специфических ионитов, предназначенных для сорбции ионов органических веществ. Часть главы, непосредственно посвященная синтезу ионитов, включает большой новый материал по сополимеризации арилвинилов с диолефинами с образованием трехмерных сополимеров гелевой макропористой и макросетчатой структуры и получению различных (в том числе сульфокислотных) ионитов на их основе. Значительно меньшее место в главе занимают вопросы синтеза ионитов из растворимых полимеров, а также из мономерных соединений, содержащих ионогенные группы. При описании

сульфоионитов авторы кратко рассмотрели сульфирированные сополимеры стирола и бутадиена, продукты поликонденсации фенол-сульфокислот с формальдегидом и продукты сополимеризации производных *n*-стиролсульфокислоты с дивинилбензолом.

Исследования, посвященные синтезу ряда важных видов сульфокислотных ионитов и изучению механизма образования и структуры некоторых из них, относящиеся преимущественно к последнему десятилетию, до сих пор должным образом не обобщены и не рассмотрены.

Специальных монографий по синтезу сульфокислотных ионитов в настоящее время не существует. Предлагаемая книга является попыткой критического обобщения и систематизации обширного и разрозненного материала по синтезу сульфокислотных ионитов.

Автор остановился на важных с его точки зрения и в то же время еще недостаточно широко известных работах и не считал целесообразным освещать в предлагаемой книге вопросы синтеза некоторых важнейших видов сульфокислотных ионитов, многократно и исчерпывающим образом описанных в монографиях и обзорных статьях по ионному обмену [2—8]. Так, например, в книге не рассматривается большой материал по синтезу широко известных сульфокислотных ионитов на основе сополимеров стирола и дивинилбензола и других сополимеров арилвинилов с диолефинами, по синтезу ионообменных материалов, получаемых с применением методов привитой сополимеризации и др.

Книга состоит из трех глав. Первая из них в основном посвящена синтезу полимеризационных сульфокислотных ионитов, получаемых на основе растворимых высокомолекулярных соединений: сополимеров и полимеров стирола (например, продуктов сополимеризации бутадиена со стиролом) и алифатических полимеров (поливинилового спирта, полиолефинов, поливинилхлорида и др.).

Большую и сравнительно малоизвестную (за исключением ионитов на основе винилсульфокислоты и поливинилового спирта) группу ионитов представляют алифатические иониты. Несмотря на интересные особенности, обнаруженные румынскими и советскими исследователями в поведении представителей этого нового класса сульфоионитов, можно считать, что их изучение пока еще находится в начальной стадии.

Ионообменные сорбенты на основе поливинилового спирта, в основном ионообменные волокна, являются перспективными материалами, ценные свойства которых стали очевидными только в последнее десятилетие.

Во второй главе основное место отведено сульфофенолформальдегидным ионитам. Подробно описаны многочисленные и разнообразные способы получения их на основе мономерных фенолсульфокислот и их производных. Отдельно описаны иониты на основе растворимых продуктов поликонденсации фенола и его простых

эфиров с формальдегидом. Специально рассмотрены достаточно сложные вопросы, связанные с установлением химической природы сульфофенольных ионитов.

Подобно сульфирированным сополимерам стирола и дивинилбензола среди полимеризационных ионитов, сульфофенольные иониты представляют собой основную группу поликонденсационных ионитов. До настоящего времени остается несистематизированным очень большой материал по этому виду фенолформальдегидных полимерных соединений, по убеждению автора, не получивших еще должной оценки. Можно считать, что начало изучения этих ионитов в нашей стране, еще далекого от завершения, было положено работами И. М. Лосева, Г. С. Петрова и А. А. Ваншейдта. Может быть, вторую главу следует рассматривать как некоторую, весьма предварительную попытку в этом направлении.

Несомненный интерес также представляют поликонденсационные иониты на основе ароматических углеводородов и совсем еще малоизученные иониты на основе полиариленхинонов, гетероцепочных полимеров и других соединений, где, в частности, можно ожидать получения новых радиационно-устойчивых и термостойких материалов.

Для изучения механизма образования и структуры ионитов особенно важен выбор количественного определения ионогенных групп в ионитах. Автор очень кратко коснулся этих вопросов в третьей главе книги. Нельзя к тому же не отметить безусловный ущерб, который приносит исследованию ионитов отсутствие единых методов их испытаний. Часто авторы, указывая значение обменной емкости того или иного ионита, не сообщают одновременно, каким способом определения этого показателя они пользовались. Порой сопоставление данных, характеризующих различные иониты, делается вообще невозможным.

Значительное место в книге удалено исследованиям, проводившимся при участии автора. Здесь, в частности, можно отметить, что благодаря этим работам была впервые получена большая часть почти неизвестных ранее сульфокислотных ионитов на основе растворимых полимеров, таких как полиметиленполифенолы (фенолформальдегидные новолаки), полистирол, а также поливиниловые полимеры: полиолефины, поливинилхлорид, поликацетат. Можно высказать предположение, что указанные работы в области синтеза сульфокислотных ионитов способствовали признанию в качестве одного из методов получения ионитов введения ионогенных групп в макромолекулы растворимых полимеров с одновременным или последующим соединением полимерных цепей в пространственные сетки. Из других работ автор выделяет те, в которых изучается химическая природа сульфофенольных полимеров, и выражает надежду, что результаты этих исследований будут способствовать в какой-то степени привлечению внимания к этой важнейшей группе поликонденсационных ионитов.

Наконец, при участии автора были выполнены все объединенные в третьей главе работы, относящиеся к определению ионо-генных групп вmono- и полифункциональных ионитах. Автор хотел бы, чтобы полученные результаты этих исследований (как равно и работы в области синтеза новых видов ионитов) оказались полезными для специалистов лабораторий и промышленности, труд которых связан с применением ионообменных процессов.

Автор признателен всем, кто оказывал ему помощь в работе над рукописью и подготовке ее к публикации, в особенности своим ближайшим сотрудникам Т. С. Цыганковой и В. С. Матроповой. Он будет искренне признателен читателям за все критические замечания.

Л и т е р а т у р а

1. I. I. R a b e k. Teoretyczne podstawy syntezy polielektrolitow i wymieniaczy jonowych, PWN, Warszawa, 1960.
2. Ф. Т. Шостак, Ю. В. Горохолинский. Ионообменные смолы. I, Синтез. Изд. УФАН СССР, Свердловск, 1960.
3. Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Елькин. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Изд. «Наука», Л., 1969.
4. Синтез и свойства ионообменных материалов, сб. под ред. К. В. Чмутова, изд. «Наука», М., 1968.
5. Химически-активные полимеры и их применение, сб. под ред. К. М. Салдадзе, изд. «Химия», Л., 1969.
6. Ионообменные мембранны в электродиализе, сб. под ред. К. М. Салдадзе, изд. «Химия», Л., 1970.
7. Е. В. Егоров. Радикационно-химический синтез ионообменных материалов. Усп. хим., 36, 7, 1270, 1970.
8. Е. Е. Ерофеев. Макропористые ионообменные полимеры. Тр. Инст. хим. наук АН КазССР, 23, 53, 1969.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

E — полная обменная емкость, обусловленная всеми способными к обмену функциональными группами, независимо от способа определения;

$E_{\text{SO}_3\text{H}}$, E_{COOH} , E_{OH} — обменные емкости, обусловленные SO_3H - COOH - и фенольными OH -группами;

$E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$, $E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Ca}}$ и т. д. — обменные емкости, обусловленные SO_3H -группами и определяемые в статических условиях (без отделения ионита от раствора) с использованием солей указанных ионов и минеральных кислот;

$E_{\text{SO}_3\text{H}(\text{д})}^{\text{Ca}}$, $E_{\text{SO}_3\text{H}(\text{д})}^{\text{Na}}$ и т. д. — обменные емкости, обусловленные SO_3H -группами и определяемые в динамических условиях с использованием солей указанных ионов и минеральных кислот (ПДОЕ);

$E'_{\text{SO}_3\text{H}}$ — обменная емкость (статическая), обусловленная SO_3H - и COOH -группами с низким значением pK , но рассчитанная в предположении, что сильноокислотными группами являются только SO_3H -группы;

E'_{COOH} — обменная емкость (статическая), обусловленная COOH -группами с низким значением pK ($E'_{\text{COOH}} = E'_{\text{SO}_3\text{H}} - E_{\text{SO}_3\text{H}}$);

E''_{COOH} — обменная емкость (статическая), обусловленная COOH -группами с обычным значением pK , и COOH -группами с низким значением pK ($E''_{\text{COOH}} = E_{\text{COOH}} + E'_{\text{COOH}}$);

$E'_{\text{SO}_3\text{H}(\text{д})}$ — обменная емкость (динамическая), обусловленная SO_3H - и COOH -группами с низким значением pK , но рассчитанная в предположении, что сильноокислотными группами являются только SO_3H -группы;

$E'_{\text{COOH(д)}}$ — обменная емкость (динамическая), обусловленная COOH-группами с низким значением р K ($E'_{\text{COOH(д)}} = E'_{\text{SO}_3\text{H(д)}}$ — $E_{\text{SO}_3\text{H(д)}}$);

$E''_{\text{COOH(д)}}$ — обменная емкость (динамическая), обусловленная COOH-группами с обычным значением р K , и COOH-группами с низким значением р K ($E''_{\text{COOH(д)}} = E_{\text{COOH(д)}} + E'_{\text{COOH(д)}}$);

$E_{\text{SO}_3\text{H}+\text{ОН}}$, $E_{\text{SO}_3\text{H}+\text{COOH}}$, $E_{\text{SO}_3\text{H}+\text{ОН}+\text{COOH}}$ — обменные емкости (статические), обусловленные указанными группами и определяемые обратным титрованием отделенного от ионита раствора после действия на первый избытка 0.1 н. NaOH в растворе NaCl;

$E_{\text{SO}_3\text{H}+\text{ОН(д)}}$, $E_{\text{SO}_3\text{H}+\text{COOH(д)}}$, $E_{\text{SO}_3\text{H}+\text{ОН}+\text{COOH(д)}}$ — обменные емкости (динамические), обусловленные указанными группами и определяемые обратным титрованием раствора 0.1 н. NaOH в растворе NaCl после пропускания его через ионит;

$E_{\text{ОН}}$ — обменная емкость, обусловленная способными к обмену фенольными OH-группами и определяемая обратным титрованием отделенного от ионита раствора после действия на первый в SO₃Na-форме 0.1 н. NaOH в растворе NaCl;

E_S — обменная емкость, вычисленная по общему содержанию серы в ионите;

СОЕ (статическая обменная емкость) — обменная емкость, определяемая по результатам титрования отделенного от ионита раствора после действия на первый в H-форме соли сильной минеральной кислоты;

СОЕ^{Na}, СОЕ^{Ca} и т. д. — СОЕ, определяемая с применением солей натрия, кальция и т. д.;

СОЕ^{NaOH} — СОЕ, определяемая по результатам обратного титрования отделенного от ионита раствора после действия на первый избытка 0.1 н. NaOH;

ДОЕ (динамическая обменная емкость) — обменная емкость «до проскока» (рабочая обменная емкость);

K_n — коэффициент набухания (отношение объемов набухшего в растворителе ионита и воздушно-сухого);

$K_{n(b)}$ — коэффициент набухания (отношение весов набухшего в растворителе ионита после удаления из него избытка растворителя отсасыванием и воздушно-сухого);

Q_S — общее содержание серы (по результатам элементарного анализа);

Q_{S_a} — содержание «активной» серы (входящей в состав SO_3H -групп);

$Q_{S'}$ — условное содержание «активной» серы, вычисленное в предположении, что все сильнокислотные группы в ионите являются SO_3H -группами;

Q_{S_n} — содержание «неактивной» серы, входящей в состав неионогенных групп.

СИНТЕЗ ИОНИТОВ ПУТЕМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СУЛЬФОКИСЛОТ ИЛИ СУЛЬФИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Достоинства полимеризационных ионитов общеизвестны, и появившиеся примерно на десять лет позднее синтетических поликонденсационных сульфоионитов сульфирированные сополимеры стирола и дивинилбензола в течение следующей четверти века заняли ведущее место среди ионообменных материалов. Высокая химическая и термическая стойкость монофункциональных ионитов этого типа в сочетании с возможностью регулирования степени их поперечной связности уже в первые годы после появления ионитов привлекла к ним внимание многочисленных исследователей. Последующие годы ознаменовались не только большим успехом в области синтеза сульфокислотных ионитов из указанных сополимеров, но и появлением обширного и исключительно разнообразного по свойствам входящих в него представителей семейства катионо- и анионообменных полимеров того же типа, обладающих гелевой и макропористой структурой.

Сульфоиониты на основе других нерастворимых сополимеров арилолефинов, а также полученные путем сополимеризации с дивинилбензолом производных стиролсульфокислот получили сравнительно меньшее распространение, чем указанные выше иониты. Свойства, отличные от свойств ионитов на основе нерастворимых сополимеров арилолефинов и дивинилбензола и продуктов трехмерной сополимеризации производных стиролсульфокислоты, были обнаружены у ионитов на основе линейных сополимеров и полимеров стирола. Вопреки ожиданиям эти иониты обычно содержат, кроме сульфогрупп, также слабокислотные группы, т. е. являются полифункциональными. Следует заметить, что эта особенность сорбентов на основе сополимеров стирола и бутадиена (а также, по-видимому, на основе сульфокислот полистирола и формальдегида) наряду с менее упорядоченной, чем у стиролдивинилбензольных ионитов, структурой придает бутадиенстироль-

ным ионитам избирательные свойства по отношению к органическим ионам за счет возникновения дополнительных связей сорбент-сорбат.

Иониты на основе сополимеров стирола и бутадиена принадлежат к числу первых сульфоионитов, полученных на основе линейных полимерных соединений. Как указано в предисловии, такой способ получения сульфоионитов в настоящее время с полным правом может быть поставлен вместе с двумя другими методами получения ионитов (путем введения ионогенных групп в трехмерные сополимеры и путем полимеризации или поликонденсации мономеров, содержащих ионогенные группы).

Из других полимеризационных сульфоионитов признаны ионообменные материалы на основе алифатических линейных полимеров (полиолефинов и их производных). Здесь, в особенности в последние годы, пользуются известностью ионообменные пленочные материалы, получаемые прививкой к термопластичным алифатическим полимерным соединениям, таким как полиэтилен, политетрафторэтилен и др., винилароматических соединений с последующим сульфированием сополимеров в условиях, обеспечивающих вступление сульфогрупп в ароматические ядра. Однако сказанным далеко не исчерпываются возможности применения алифатических соединений для синтеза ионообменных сорбентов; вполне вероятно, что иониты с ионогенными группами, присоединенными к углеродным атомам алифатической цепи, могут представлять особенный интерес.

Такие алифатические сульфоиониты мало описаны в литературе и привлекли внимание исследователей главным образом в последние годы, хотя уже заранее можно было предвидеть, что подобного рода сорбенты должны обладать рядом преимуществ перед материалами на основе ароматических соединений. Тем не менее большую часть сульфокислотных ионообменных материалов продолжают получать из ароматических или жирноароматических соединений. Соединения жирного ряда и их полимеры заслуживают внимания в качестве исходных материалов для получения ионитов с высокой обменной емкостью и устойчивостью при повышенных температурах в кислой среде, что, в частности, может иметь несомненное значение для их использования в качестве кислотных катализаторов процессов органического синтеза.

Получение алифатических сульфокислотных ионитов, как правило (за исключением чрезвычайно интересных в принципе полимеров винилсульфокислоты), производится путем введения ионогенных групп в цепь линейных полимеров с одновременным их сшиванием. Сравнительно недавно было установлено, что такие соединения, как полиолефины, поливинилхлорид и обладающий особыми возможностями поливиниловый спирт, а также другие известные и доступные полимеры, с успехом могут быть использованы для получения сульфокислотных ионитов.

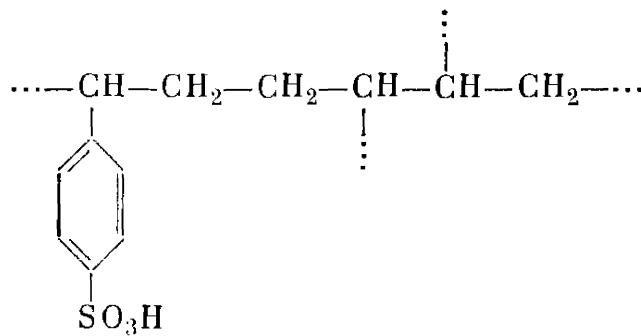
1.1. ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА

Иониты на основе сополимеров стирола и бутадиена

Среди сульфокислотных ионитов на основе линейных полимеров продукты сульфирования сополимеров стирола или его гомологов и бутадиена (бутадиенстирольных каучуков) пользуются большой известностью [1—4; 5, стр. 109].

Сульфирование сополимера стирола и бутадиена, как и ряда других ненасыщенных и насыщенных полимеризационных соединений, сопровождается спиванием макромолекул с образованием нерастворимых полимеров. По первоначальной характеристике [5] бутадиенстирольные иониты принадлежат к числу монофункциональных сульфокислотных ионитов; их получают обработкой серной кислотой или олеумом сополимеров стирола и бутадиена (иониты марок СБС) или отходов стиролбутадиеновой резины (ионит марки СБСР или СБСШ).

Была предложена следующая структура элементарного звена кationита [6, стр. 114]:



Исходные сополимеры для получения ионитов — бутадиенстирольные и бутадиен- α -метилстирольные каучуки — представляют собой широко распространенные эмульсионные каучуки общего назначения. Каучуки, получаемые при температуре полимеризации 50°, выпускаются под названием СКС-30 и СКМС-30, что указывает на содержание 30 вес. % стирола или α -метилстирола в исходной смеси мономеров [7]. Содержание связанного стирола в каучуке СКС-30 не превышает 23.5—24.5 вес. % [8, стр. 370]. Путем изменения состава исходной смеси можно в значительных пределах варьировать число исходных сополимеров.

При получении ионитов сульфирование сополимеров производят концентрированной серной кислотой или олеумом низкой концентрации при 80° или выше [3]. Известны три модификации ионитов СБС: СБС-1, СБС-2 и СБС-3, различающиеся по содержанию стирола и, следовательно, по содержанию SO₃H-групп, поскольку сульфированию подвергаются в основном ароматические ядра полимера (табл. I.1).

Таблица 1.1

Обменная емкость по SO_3H -группам и коэффициент набухания в воде ионитов СБС [5, стр. 115]

Марка ионита	Число звеньев стирола в сополимере	$E_{\text{SO}_3\text{H}}$, мг-экв./г	K_n
СБС-1	30	2.7—3.2	1.2—1.25
СБС-2	50	4.8—5.1	1.3—1.5
СБС-3	70	4.9—5.3	1.8—2.1

П р и м е ч а н и е. Способ определения емкости не указан; предположительно — по кривым потенциометрического титрования или действием 0.1 н. NaOH с обратным титрованием.

Иониты СБС применяют в ионном обмене с участием крупных органических ионов, в частности в процессах очистки антибиотиков от минеральных солей. Особенностью ионита СБС-1 является низкая набухаемость при достаточно высоком содержании сульфогрупп, что авторы [5, стр. 115] объясняют влиянием алкильных структурных звеньев в макромолекулах, повышающих гидрофобное число полиэлектролита.

Для ионитов СБС-1 характерна ограниченная проницаемость по отношению к крупным органическим ионам с преимущественным содержанием гидрофильных функциональных групп по сравнению с малыми неорганическими ионами. Соотношение гидрофобных и гидрофильных структурных элементов сетки ионитов СБС-2 и СБС-3 обеспечивает ее проницаемость для ионов различной гидрофильности. Авторы предполагают, что высокая проницаемость этих ионитов для крупных органических ионов, не соответствующая степени набухания ионитов, связана с повышенной гибкостью участков продольных цепей структурной сетки, заключенных между соседними поперечными связями.

Показано, что проницаемость ионитов СБС можно значительно увеличить, если проводить сульфирование сополимера в среде растворителя, например гептана, поскольку его присутствие ограничивает возможность образования межцепных связей. Так, если на сополимер после предварительного набухания его в гептане действовать серной кислотой при 80° в продолжение 2 час., то получаются иониты, обладающие примерно той же обменной емкостью, что и ионит СБС-1 (2.8—3.0 мг-экв./г), но отличающиеся от последнего значительно более высоким коэффициентом набухания (4.5—6.0) в зависимости от количества растворителя в реакционной смеси.

При сравнении ионита СБС-1 с полистирольными сульфоионитами СДВ и СДФ [4], отличающимися друг от друга структурой

и размерами мостикообразующего компонента, были выявлены различия в скорости установления сорбционного равновесия. Наименьшая скорость диффузии в глубь зерен ионита была установлена для ионита СБС-1; с увеличением размеров мостика скорость диффузии также увеличивалась (рис. I. 1).

Наряду с некоторыми другими сульфирированными сополимерами (в частности, сополимером стирола и дивинилбензола) сополимеры стирола и бутадиена, полученные при различных соотношениях исходных компонентов, были использованы для создания набора ионитовых сит для разделения крупных органических ионов (табл. I.2).

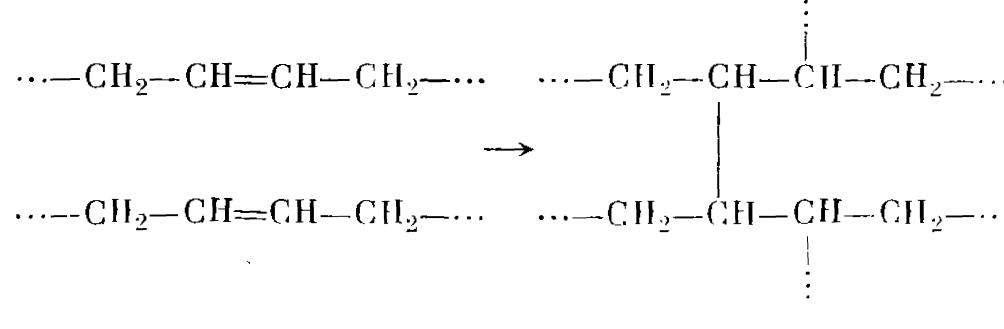
Т а б л и ц а I.2

Характеристика наборов ионитовых сит на основе сополимеров стирола с различными мостикообразующими компонентами [9]

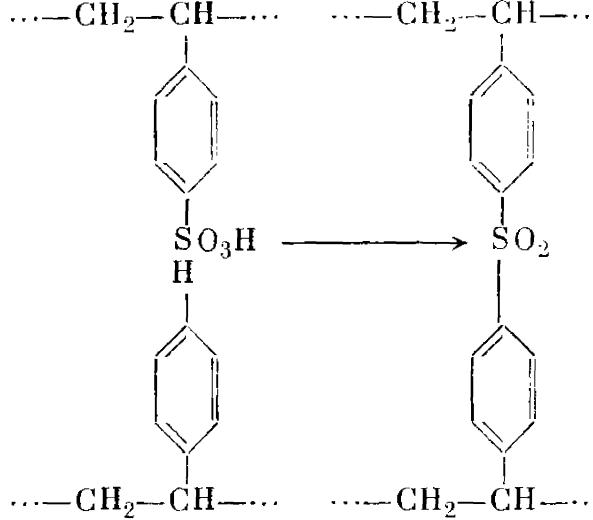
Ионитовые сита			
СДВ		СБС	
K_B	E_{SO_3H} , мг-экв./г	K_H	E_{SO_3H} , мг-экв./г
1.5—1.6	1.6—2.05	1.2	2.06
1.9—2.1	2.3—3.5	1.5	3.3
2.7—3.0	4.09—4.4	2—2.5	3.5
3.5—4.0	4.8—4.9	3—3.5	3.5—3.7
		3.8—4.0	3.5—3.7
		5.0—5.5	4.0

П р и м е ч а н и е. Способ определения ёмкости не указан.

Образование нерастворимых продуктов в процессе сульфирования сополимеров бутадиена со стиролом происходит, с одной стороны, при участии двойных связей бутадиеновых звеньев



с другой — за счет сульфоновых мостиков, образующихся при участии сульфогрупп, содержащихся в ароматических ядрах стирольных звеньев полимера:



Согласно наблюдениям авторов [5, стр. 114], образование сульфоновых мостиков может происходить при сравнительно мягких условиях сульфирования и на первых его стадиях. Увеличение количества серной кислоты и ее концентрации и повышение температуры благоприятствует спшиванию при участии двойных связей. При весовом соотношении кислоты к сополимеру, равном 3 : 1 и 4 : 1, и 60—100° спшивание происходит главным образом за счет сульфоновых мостиков; при этом иониты, очевидно, только в небольшой степени подвергаются термоокислительной деструкции. Спшивание при участии двойных связей бутадиеновых звеньев становится особенно заметным при весовом соотношении кислоты к сополимеру, равному 10 : 1. и 100°. Наблюдающееся при этом понижение набухаемости ионитов благодаря увеличению числа поперечных связей сопровождается не повышением, но, напротив, значительным понижением прочности.

При изучении ионообменных свойств ионитов типа СБС, полученных путем сульфирования при 100° с помощью 98%-й H_2SO_4 бутадиенстирольных сополимеров, различающихся содержанием звеньев стирола, было установлено [10, 11], что при сульфировании сополимеров, содержащих от 30 вес.% стирола и выше, наблюдается хорошее соответствие между обменной емкостью по сульфогруппам (E_{SO_3H}) и содержанием стирольных звеньев (в предположении, что в ароматическое ядро вступает по одной сульфогруппе). Соответствие нарушается для сополимеров, содержащих менее 30 вес.% стирола. В этих случаях величина $E_{SO_3H}^{Na}$ превышает теоретическую, причем в тем большей степени, чем меньше содержание стирола в сополимере. Таким образом, по-видимому, можно получить иониты, содержащие сульфогруппы как в ароматических ядрах, так и в алифатической цепи; по мнению авторов [10, 11], замещение происходит преимущественно у третичных и вторичных углеродных атомов.

Иониты СБС отличаются очень высокой механической прочностью [3], лучшей, чем у всех имеющихся катионитов, и обла-

дают такой же высокой химической и термической стойкостью, как и стиролдивинилбензольные сульфонониты СДВ-3. Согласно другим данным в термической [12] и химической устойчивости по отношению к окислителям (FeCl_3 , HNO_3 , KMnO_4) [13] иониты СБС уступают стиролдивинилбензольному иониту КУ-2, хотя и превосходят сульфофенольный ионит КУ-1. Напротив, по радиационно-химической стойкости сульфосмола СБС выше ионитов типа КУ-2 [14, стр. 154].

Облучение тех и других ионитов в воздушно-сухом виде или в воде сопровождается образованием новых слабокислотных групп (карбоксильных и фенольных гидроксилов).

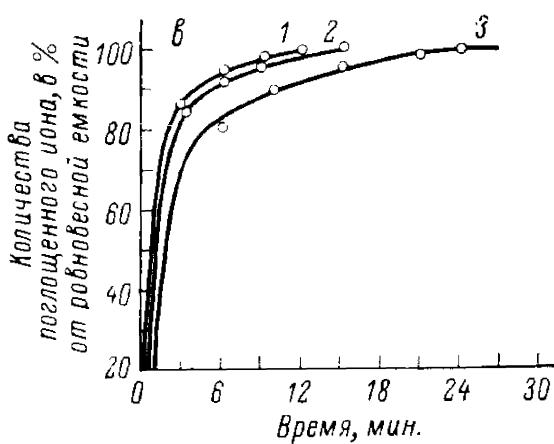
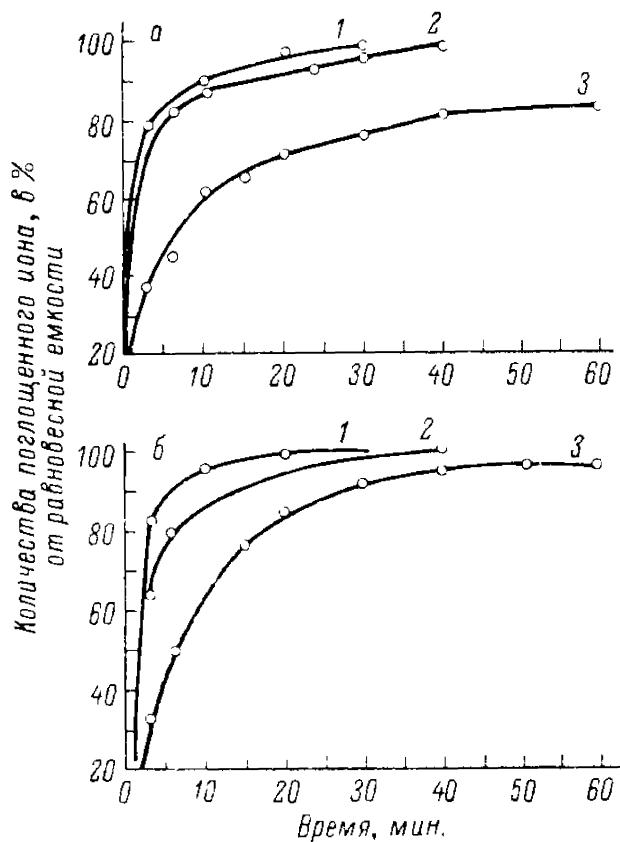


Рис. I.1. Скорость установления равновесия при обмене ионов водорода на: Na^+ (а); Ca^{2+} (б, в); Fe^{3+} (в, д) [4].

Иониты: 1 — СДФ, 2 — СДВ, 3 — СБС-1, 4 — СБС-1, 5 — СБС-2, 6 — СБС-3.

Иониты СБС привлекли внимание многих исследователей, причем в некоторых случаях были проведены специальные работы по синтезу такого рода ионитов. Так, сополимеры бутадиена и стирола наряду с другими жирно-ароматическими и алифатическими полимерами были использованы при получении сульфокатионитов с различными углеводородными каркасами [15—17]. Целью работ было изучение влияния химического строения полимерного каркаса на избирательность ионного обмена, поскольку, как правило, при анализе причин избирательности ионитов это влияние не учитывают. Найдено, что с увеличением размера заместителя и количества замещающих групп в алифатических цепях полимера избирательность полимера уменьшается. Алифа-

тические иониты обладают самой большой избирательностью, стиролдивинилбензоильные иониты — наименьшей. Бутадиенстирольные иониты, содержащие звенья стирола и бутадиена, являются «промежуточными» [17].

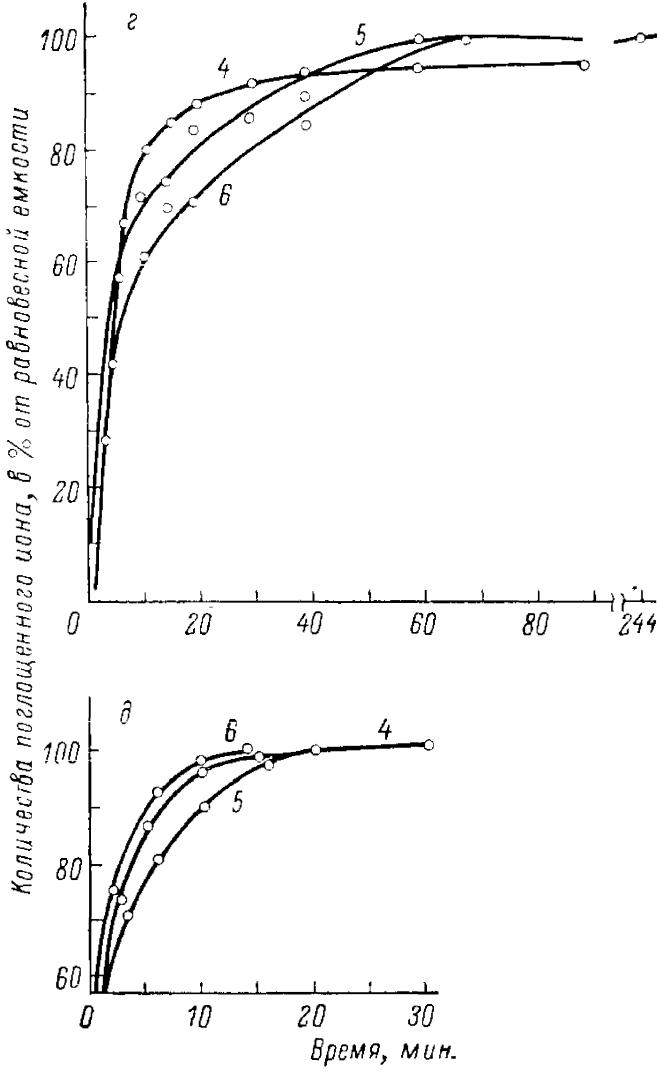


Рис. I.1 (продолжение).

Сульфирование сополимеров бутадиена (70 вес. %) и стирола (30 вес. %) проводили с помощью концентрированной серной кислоты или олеума различной концентрации при комнатной температуре в течение суток, т. е. в условиях, позволяющих по возможности понизить интенсивность термической и термоокислительной деструкции полимера.

Из табл. I.3 видно, что сульфирование бутадиенстирольного каучука можно осуществлять при комнатной температуре и получать иониты с хорошей обменной емкостью. Значительный эффект достигается уже при замене концентрированной серной кислоты на низкопроцентный олеум.

Таблица I.3

Свойства бутадиенстирольных ионитов, полученных сульфированием при комнатной температуре [17]

Сульфирующий агент (концентрация в вес. %)	$E_{SO_3H(d)}^{Na}$, мг-экв./г	Набухание в воде Н-формы, г H ₂ O/г ионита
Серная кислота (98)	0.61	0.24
Олеум (2SO ₃)	2.32	0.76
Олеум (6SO ₃)	2.62	0.66
Олеум (11SO ₃)	3.16	1.15

Другие данные [18] подтверждают возможность сульфирования сополимера стирола и бутадиена при комнатной температуре, однако сульфирование с помощью пятикратного избытка концентрированной серной кислоты даже в течение 4 недель давало возможность получить продукт с обменной емкостью ($E_{SO_3H}^{Na}$) всего лишь 1.9 мг-экв./г. Найдено, что повышение температуры сульфирования до 100° позволяет за 3 и 6 час. реакции получать иониты, $E_{SO_3H}^{Na}$ которых составляет 2.38 и 2.86 мг-экв./г. При дальнейшем увеличении времени сульфирования до 10 час. $E_{SO_3H}^{Na}$ ионитов практически не повышается (табл. I.4).

Таблица I.4

Свойства ионитов, полученных сульфированием каучуков СКС-30 при различных температурах [18]

Температура сульфирова- ния, °C	$E_{SO_3H}^{Na}$, мг-экв./г		Относительная набухаемость, %
	сухой смолы	гидратиро- ванной смолы	
60	2.18	0.57	31
80	2.45	0.61	53
100	2.82	0.68	68
125	2.39	0.67	45

С помощью полученных ионитов была впервые осуществлена ионообменная гидратация третичного изоамилена. Интенсивность катализического действия ионитов возрастает симбатно величине их обменной емкости.

Согласно мнению многих исследователей [4, 6, 14, 19, 20], иониты СБС являются монофункциональными сульфонопонитами и, таким образом, отличаются от широко известных стиролдивинилбензольных ионитов: КУ-2, СДВ, дауэкс-50, амберлит IR-120 — только структурой «мостикообразующего» компонента.

Образцы ионитов СБС-1 и СБС-2 исследовали при помощи алкали-ацидиметрических методов и метода ИК-спектроскопии [21]. Определение обменной емкости ионитов СБС показало, что для них значения полной обменной емкости $E_{SO_3H+COOH}$ превышают значения $E_{SO_3H}^{Na}$, отвечающие содержанию сульфокислотных групп в ионитах (табл. I.5). ИК-спектры образцов ионитов СБС-1 и СБС-2 оказались идентичными (рис. I. 2). Отношение интенсивностей полос поглощения групп: SO_3H (1200 см^{-1}) и CH_2 (2920 см^{-1}) у ионита СБС-2 было несколько больше, чем у ионита СБС-1. У ионитов, переведенных в Na-форму по SO_3H -группам, была обнаружена полоса 1715 см^{-1} , отвечающая колебаниям двойной связи $C=O$. Эта полоса полностью (или почти полностью для ионита СБС-1) исчезает при переведении ионитов в Na-форму по всем ионогенным группам. При этом обнаруживается полоса 1600 см^{-1} , характерная для карбоксилатных групп COO^-Na^+ .

Таблица I.5

Свойства ионитов СБС-1 и СБС-2 [21]

Марка ионита	Обменная емкость, мг-экв./г		Содержание серы, вес. %		
	$E_{SO_3H+COOH}$	$E_{SO_3H}^{Na}$	Q_{S_a}	Q_S	K_H
СБС-1	3.76	2.22	7.10	8.34	1.3
СБС-2	5.56	4.11	13.15	13.52	3.9
КУ-2	4.21	4.16	—	—	—

Был сделан вывод [21], что в противоположность установленным взглядам иониты СБС являются полифункциональными ионитами, содержащими, кроме сульфогрупп, также карбоксильные группы. К аналогичному выводу о содержании карбоксильных групп в ионитах СБС на основании результатов потенциометрического титрования и характера инфракрасного спектра пришли другие исследователи [13, 22]. Небольшие различия в результатах определений обменной емкости ионита СБС-1 (COE^{NaOH} и $E_{SO_3H}^{Na}$) были обнаружены семью годами раньше [23], хотя в то время, по-видимому, этому наблюдению не придали большого значения. У ионитов КУ-2 и СДВ значения COE^{NaOH} и $E_{SO_3H}^{Na}$ совпадали (табл. I.6).

Обменная емкость сульфокислотных ионитов на основе сополимеров стирола [23]

Марка ионита	Объем 1 г катионита в Н-форме после набухания в воде, мл	Обменная емкость мг-экв./г	
		СОЕ NaOH	$E_{SO_3H}^{Na}$
КУ-1	2.8	4.85	2.20
КУ-2	2.7	4.92	4.92
СДВ-3	4.6	4.14	4.16
СБС-1	2.7	3.08	2.58

Авторы [22] обращают внимание, что, в то время как десорбция ионов уранила с помощью раствора NH_4NO_3 из ионитов КУ-2 и СДВ-3 происходит количественно, вымывание ионов уранила

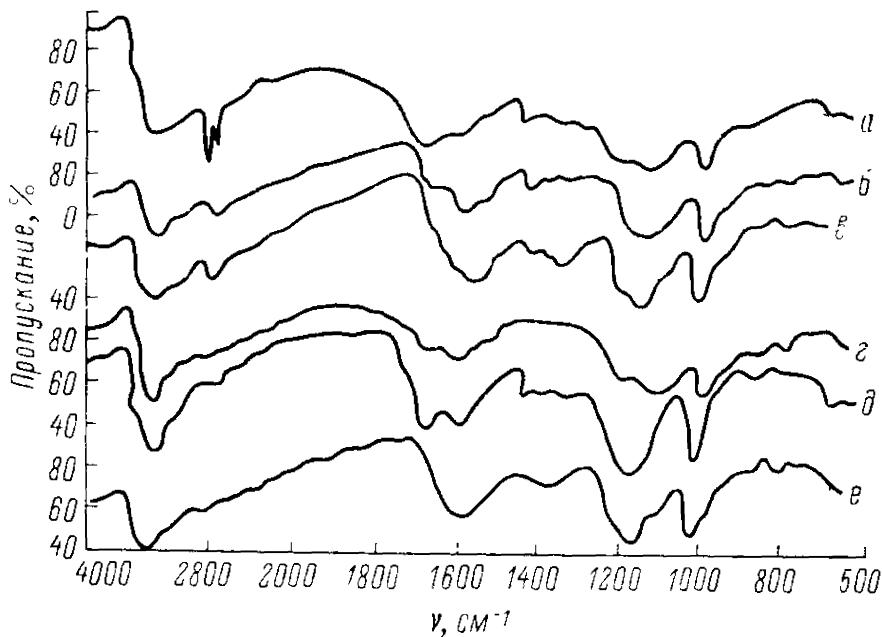


Рис. I.2. Инфракрасные спектры ионитов СБС [21].

Иониты: *a, б, в* — СБС-1, *г, д, е* — СБС-2; *а, г* — Н-форма, *б, д* — переведенные в Na-форму по SO_3H -группам; *в, е* — переведенные в Na-форму по всем ионогенными группам [21].

с помощью того же раствора из монофункциональных карбоксильных ионитов и из ионита СБС-1 неполно. Вероятно, в последних двух случаях ионы UO_2^{2+} образуют устойчивые комплексные соединения с $COOH$ -группами.

Установлено [24, стр. 143], что самые высокие константы ионного обмена, наблюдавшиеся при изучении избирательной сорбции крупных органических ионов различными сульфоионитами, принадлежат иониту СБС. При обмене иона окситетраци-

клина на ион водорода на ионите СДВ-3 константа ионного обмена равна 80, а на ионите СБС-2 достигает 340. Чтобы убедиться, что такие необычно высокие константы связаны с полифункциональностью ионита СБС или изменением структуры его матрицы [25], провели дополнительные исследования [26] (табл. I.7).

Таблица I.7

Влияние температуры и времени сульфирования синтетического каучука СКМС-50 на свойства ионитов типа СБС [26]

Тип каучука	Режим сульфирования		K_F	Обменная емкость (мг-экв./г) по результатам						$\frac{\epsilon_{1710}}{\epsilon_{1160}}$		
	температура, °C	время, час.		ацидиметрического титрования			потенциометрического титрования					
				$E_{\text{Na}}^{\text{SO}_3\text{H}}$	$E_{\text{SO}_3\text{H} + \text{COOH}}$	$E_{\text{SO}_3\text{H} + \text{COOH}} - E_{\text{Na}}^{\text{SO}_3\text{H}}$	COOH-групп	кислотных групп				
P	100	10	2.7	3.6	4.2	0.6	0.15	0.32	0.19			
B	100	10	4.0	3.6	4.1	0.5	0.18	0.36	0.16			
P	110	10	2.5	3.2	3.9	0.7	0.22	0.38	0.28			
B	110	10	2.4	3.6	4.4	0.8	0.15	0.57	—			
P	130	10	1.5	2.7	4.1	1.4	0.43	0.24	0.39			
B	130	10	1.9	3.2	4.4	1.2	0.42	0.25	0.31			
P	140	10	1.4	2.9	4.6	1.7	0.29	0.50	0.54			
B	140	10	2.1	3.1	5.3	2.2	0.52	0.52	0.50			
B	140	1	1.6	3.4	4.5	1.1	0.27	0.27	0.17			
B	140	2	2.1	3.3	4.6	1.3	0.40	0.33	—			
B	140	4	2.0	3.2	4.9	1.7	0.48	0.38	—			
B	140	6	2.0	2.9	5.1	2.2	0.52	0.55	—			
B	140	10	2.1	3.1	5.3	2.2	0.52	0.52	0.52			

Был использован каучук на основе метилстирола с 50 вес. % дивинила марки СКМС-50 (ГОСТ 6074-57) двух типов: рулонный (P) и вальцовый (B). Сульфирование образцов каучука (фракция 2–3 мм) проводили концентрированной серной кислотой (1 : 10 по весу) в соответствии с краткими указаниями, содержащимися в работах [6, 10]. Потенциометрическое титрование проводили следующим образом: 100 мг ионита заливали 7 мл 1 н. NaCl и оттитровывали на pH-метре с помощью 0.2–1.0 н. KOH. Используя кривые титрования, определяли количество сульфогрупп

(до перегиба при pH 3.0—3.5), количество карбоксильных групп (в области pH от 3.0—3.5 до 6.5—7.0) и количество еще более слабокислотных групп, титрующихся в области pH от 6.5 до 10.5—11.0 (рис. I.3).

Опыты по сорбции окситетрациклина вели в статических условиях из модельных растворов и из нативного раствора, используемого в промышленности. В двух предпоследних столбцах

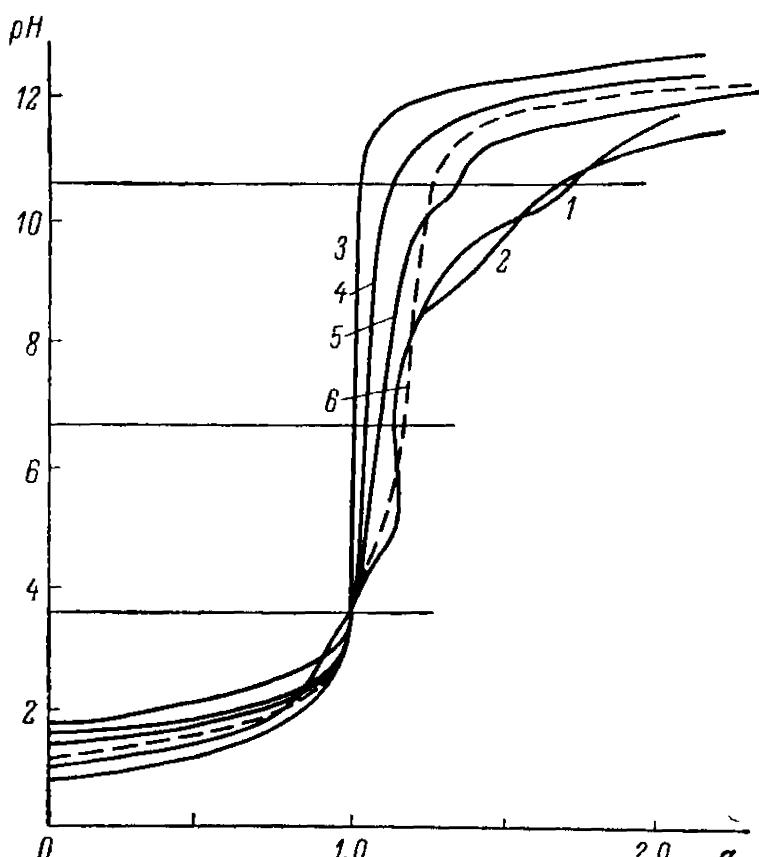


Рис. I.3. Кривые потенциометрического титрования различных сульфокислотных ионитов [26].

1 — СБС-1, 2 — КУ-1, 3 — КУ-2, 4 — СБС (В),
5 — СБС (Р), 6 — КУ-6. α — степень диссоциации
ионогенных групп.

табл. I.7 приводятся данные, полученные из кривых потенциометрического титрования образцов: количество карбоксильных групп и количество еще более слабокислотных групп. Следует учесть, что абсолютного совпадения между данными ацидиметрического и потенциометрического титрования может и не быть, так как при ацидиметрическом титровании часть карбоксильных групп может титроваться вместе с сульфогруппами. С другой стороны, при потенциометрическом титровании могут не оттитровываться до конца очень слабокислотные группы, так как конец титрования был взят в точке pH 10.5. В данном случае, однако, важно качественное совпадение результатов.

Данные по инфракрасным спектрам приведены в последнем столбце. Здесь дана относительная величина $\epsilon_{1710}/\epsilon_{1190}$ — отношение интенсивности колебательной полосы при 1710 см^{-1} , соответствующей колебаниям COOH-групп, к интенсивности колебательной полосы при 1190 см^{-1} , соответствующей колебаниям SO₃H-групп. Эта величина пропорциональна количеству карбоксильных групп по отношению к количеству SO₃H-групп ионита.

Из табл. I. 7 видно, что все три метода указывают на рост (в среднем) количества слабокислотных групп с увеличением температуры и времени сульфирования.

Приведенные на рис. I.3 кривые потенциометрического титрования различных ионитов показывают, что в ионите СБС имеются карбоксильные группы с рK около 5, ибо ионит КУ-6, имеющий такие группы, дает аналогичные кривые в этой области pH. Более слабокислотные группы в СБС титруются от рK 9.5 и выше, и их поведение схоже с поведением фенольных групп в ионите КУ-1 (ср. кривые 4, 5, 1 и 2 на рис. I.3). Кривые титрования всех ионитов сравниваются с кривой 3 титрования для ионита КУ-2, в котором действительно имеются только сульфогруппы.

Карбоксильные группы в бутадиенстирольных ионитах скорее всего образуются в результате окислительной деструкции сополимеров при действии на них горячей концентрированной серной кислоты. Вполне вероятно, что окисление протекает по месту двойной связи звеньев бутадиена с промежуточным формированием перекисных соединений и последующим разрывом алифатических цепей с возникновением концевых альдегидных групп [27, стр. 163]. При окислении последних образуются карбоксильные группы.*

Окисление азотной кислотой полисульфостирольного ионита КУ-2 не приводит к появлению слабокислотных групп [26]. Интересно отметить, что, помимо карбоксильных групп, в ионитах рассматриваемого типа в заметных количествах присутствуют и более слабокислотные группы с рK ≥ 9.5 , природа которых пока еще не установлена [26]. По своим свойствам эти группы близки к фенольным, хотя скорее всего это другие группы. Возможно, что при низких температурах сульфирования или иных мерах предосторожности можно свести до минимума процессы окисления сополимеров и таким путем избежать появления в ионите слабокислотных групп. Однако это не кажется необходимым, поскольку с присутствием слабокислотных групп в молекулах ионитов, по-видимому, связаны их избирательные свойства. По всей вероятности, указанные группы возникают в бутадиено-вых звеньях. В ионите КУ-2, где мостикообразующим компонен-

* Некоторые возможные схемы окислительного распада алифатических цепей приведены в разделе о синтезе алифатических сульфоионитов.

том является дивинилбензол, такие группы не появляются. Может быть, они представляют собой гидроксили, расположенные при углероде с двойной связью; вследствие сопряжения между двойной связью и кислородом, уменьшающего электронную плотность на атоме кислорода, кислотные свойства гидроксила должны быть усилены.

Для сравнительного изучения сорбционных свойств ионитов СБС на основе рулонного и вальцованного каучуков были отобраны образцы В и Р (табл. I.7), имеющие практически одинаковые коэффициенты набухания и близкие значения обменной емкости: емкость по окситетрациклину из модельных растворов равна 1.52 и 1.97 мг-экв./г, а из нативного — 1.1 и 1.53. Изучение кинетики сорбции окситетрациклина на этих образцах показало, что заполнение ионита на 50% от предельного достигается за 30 мин. для образца Р и за 1 час для образца В.

Таким образом, хотя физико-химические свойства образцов смол из рулонного и вальцованного каучука весьма близки, их сорбционные свойства как равновесные, так и кинетические различны: образец Р имеет большую избирательность и лучшую кинетику сорбции.

Следовательно, сорбционные опыты согласуются с предположением, что процесс вальцевания каучука пока еще не выясненным образом изменяет структуру матрицы получаемого сорбента. Это приводит к ухудшению его избирательных свойств. Возможно, что в результате вальцевания изменяется упаковка полимерных цепей, в результате чего возникают затруднения при последующем формировании межцепных связей. Влияние изменения структуры матрицы сорбента на избирательность сорбции наблюдается, например, на смоле СДВ-Т [28]. В последнем случае структуру матрицы изменяли телогенированием.

Приведенные примеры не оставляют сомнений, что исследованные образцы ионитов на основе сополимеров бутадиена и стирола (как стандартных марок, так и полученных в различных лабораториях) [13, 21—23, 26] содержат наряду с сульфогруппами карбоксильные, а возможно также и еще более слабокислотные группы. В то же время следует считать достоверными опыты других исследователей (в том числе первооткрывателей рассматриваемого типа ионитов), которые привели доказательства, что исследованные ими иониты СБС представляют собой образцы монофункциональных ионитов. Представленные на рис. I.4 кривые в этом отношении достаточно наглядны [3, 4, 20], как и совпадающие между собой результаты определений $E_{SO_3H}^{Na}$ и COE^{NaOH} ионитов [29].

Очевидно, не следует придерживаться крайних точек зрения по вопросу о функциональности ионитов типа СБС. Приведенные в табл. I.6 данные убедительно доказывают, что в зависимости от условий сульфирования могут быть получены иониты,

содержащие большие или меньшие количества слабокислотных групп. Структура сополимеров стирола с бутадиеном отличается значительно большей лабильностью, чем структура сополимеров стирола с дивинилбензолом.

Таким образом, бутадиен в качестве мостикообразующего компонента придает сополимерам, полученным при его участии, а следовательно, и сульфоионитам на основе этих сополимеров особенные свойства, отличающие их от стиролдивинилбензольных ионитов. «Полифункциональность» ионитов типа СБС является скорее достоинством, чем недостатком этих материалов. В некоторых случаях, например для выделения и разделения больших органических ионов, они представляют больший интерес,

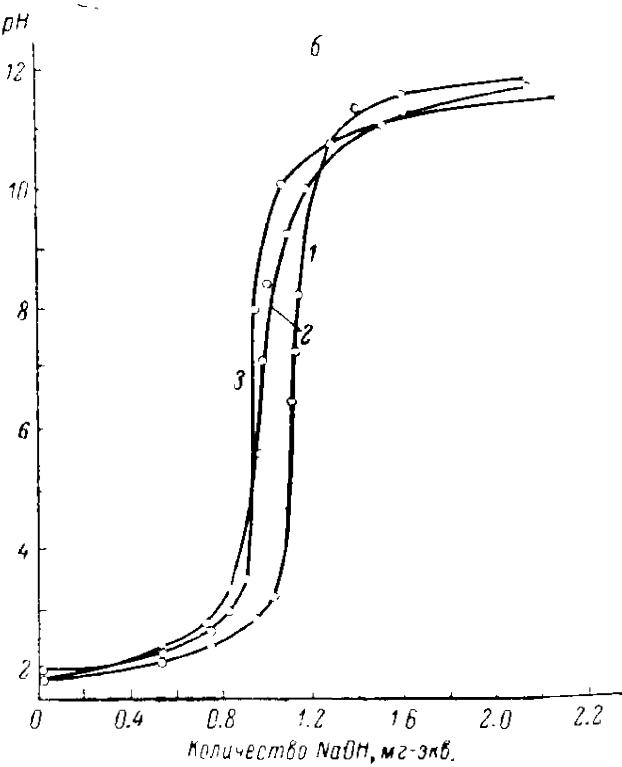
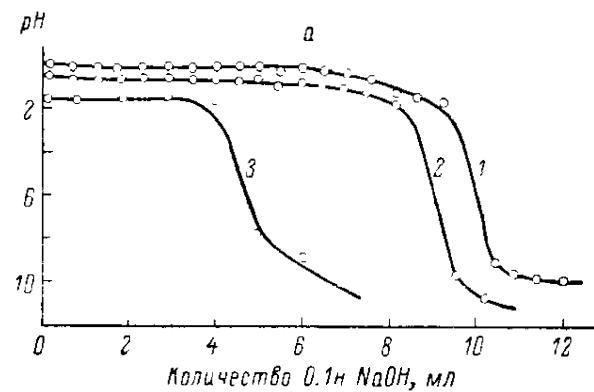


Рис. 1.4. Кривые потенциометрического титрования сульфокислотных ионитов.

а — иониты: 1 — КУ-2, 2 — СДВ, 3 — СБС-1 [4]. б — иониты: 1 — СБС, 2 — МСФ, 3 — КУ-1 [20].

чем монофункциональные, химически и термически более устойчивые иониты на основе сополимеров стирола и дивинилбензола. Безусловно еще многие вопросы, связанные с синтезом и структурой ионитов типа СБС и особенностями проявления их свойств, остаются невыясненными. Так, например, пока еще не ясно, от чего зависит улучшенная по сравнению с ионитами типа КУ-2 или СДВ радиационно-химическая стойкость ионитов СБС [14, стр. 154], так как присутствие в них COOH-групп должно способствовать понижению радиационной стойкости.

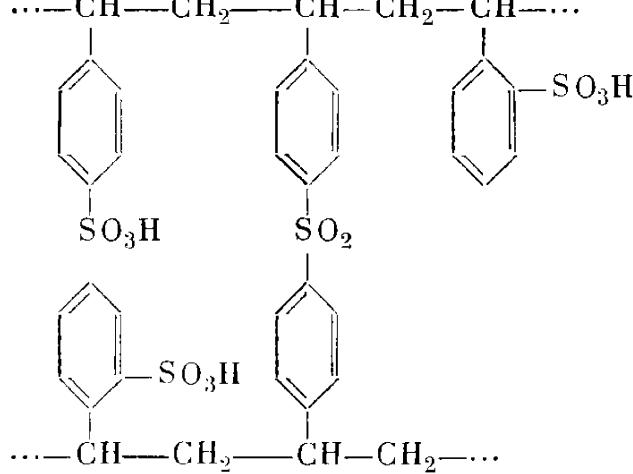
Можно предполагать, что стоящие несколько обособленно в ряду полимеризационных ионитов сульфоиониты типа СБС не являются «единственными в своем роде». Исследования ионитов СБС, так же как и выявление новых ионитов, обладающих такими же или лучшими свойствами, могут привести к новым интересным и ценным результатам.

Иониты на основе линейных полимеров стирола

Давно известны попытки использовать в производстве сульфо-кислотных ионитов на основе соединений стирола, кроме дивинилбензола, также другие мостикообразующие реагенты. В ряде случаев попытки были успешными и привели к получению ионитов, обладающих ценными свойствами, отличающимися от свойств стиролдивинилбензольных ионитов. Это относится, в частности, к описанным выше ионитам на основе сополимеров стирола и бутадиена.

К числу заслуживающих внимания и еще не завершенных исследований в этом направлении следует отнести опыты получения ионитов путем взаимодействия с формальдегидом растворимых сульфокислот полистирола. Продукты сульфирования линейного полистирола представляют интерес в качестве загустителей, пропитывающих и клеящих материалов и аппретур в текстильной промышленности и для структурирования почв [30]. За последние двадцать лет появилось много работ по изучению условий получения и свойств такого рода растворимых продуктов [30—33].

Сульфирование полистирола, как и других ароматических углеводородов, с помощью различных агентов (концентрированной и дымящей серной кислоты, хлорсульфоновой кислоты, комплексно связанного серного ангидрида) происходит довольно легко, однако получение водорастворимых продуктов сульфирования осложняется образованием сульфоновых поперечных связей



Участие всего лишь 0.1% сульфогрупп в образовании сульфонов достаточно для образования нерастворимого, сильно набухающего продукта. Самой важной задачей при получении растворимых сульфокислот полистирола является сведение процесса поперечного сшивания до минимума.

Способность сульфированного полимера к образованию сульфоновых связей зависит от многочисленных факторов, чем и следует объяснить трудности при разрешении указанной проблемы.

К числу этих факторов относится, в частности, вид сульфирующего агента, молекулярный вес полимера, молярное отношение полимера и сульфирующего агента, наличие и природа растворителя, концентрация реагентов в растворе, температура реакции и т. д. [31]. Применение серной кислоты концентрации 95 вес. % и выше при 140—200° обеспечивает достаточную скорость сульфирования, однако, как правило, сопровождается образованием поперечных связей. Использование растворителей при сульфировании с помощью олеума способствует повышению степени сшивания полимера. В отсутствие растворителя 20%-й олеум вызывает деструкцию полимера, так же как и хлорсульфоновая кислота.

При помощи хлорсульфоновой кислоты можно получить почти полностью растворимые в воде продукты. Хорошие результаты достигаются, если сульфирование проводится в среде метилхлороформа, являющегося растворителем как для полистирола, так и для хлорсульфоновой кислоты. Относительно лучшие результаты были получены при использовании аддитивных комплексов серного ангидрида с диоксаном и с бис- β -хлорэтиловым эфиром. Предложено было также использование SO_3 в виде паров в смеси с инертным газом и в жидком виде. При выполнении некоторых дополнительных условий, например применения низких концентраций полимера (1—10%), низких температур реакции (от 20 до 45°) и молярного избытка сульфирующего агента и т. д. можно получить бесцветные водорастворимые продукты сульфирования полистирола.

Увеличение молекулярного веса полистирола и повышение концентрации раствора приводят к увеличению числа поперечных связей при сульфировании, причем это число меняется в зависимости от применяемого метода сульфирования. Особенные трудности возникают при сульфировании полимера с молекулярным весом выше 200 000, хотя для структурирования почв наибольшую ценность представляют как раз сульфированные растворимые полимеры на основе полистирола, имеющего молекулярный вес более 800 000.

В качестве растворителей применяют хлорированные углеводороды, как например метилхлороформ при использовании хлорсульфоновой кислоты, перхлорированные углеводороды при сульфировании серным ангидридом и т. д. Предполагается [30], что при употреблении «неподходящего» растворителя или в отсутствие растворителя сульфирующий агент сорбируется полимерными сульфокислотами, что может способствовать выделению воды за счет сульфогрупп и атомов водорода ароматических колец, принадлежащих различным полимерным цепям, с образованием сульфонов.

Одновременно с повышением степени молекулярного взаимодействия с образованием межцепных связей в сульфированном полистироле понижается выход растворимых сульфокислот. Для

полистирола с молекулярным весом 500 000 при сульфировании комплексом SO_3 -диоксан выход растворимых полистиролсульфокислот составляет всего лишь 9.4% [32]. С понижением концентрации полистирола одного и того же молекулярного веса в реакционной среде возрастает выход растворимых продуктов сульфирования.

В последние годы появились работы по гетеросульфированию полистирола [33], представляющие несомненный интерес. Была показана возможность получения неструктурированного, полностью растворимого в воде продукта при действии на полистирол восьмикратного по весу количества 98%-й H_2SO_4 при нагревании при $120-125^\circ$ в течение 3 час. Отмечено, что степень сульфирования не зависит в широких пределах от молекулярного веса полимера (до 80 000) и колеблется в пределах 72—80%.

Исследования возможности использования растворимых в воде продуктов сульфирования полистирола для получения ионообменных материалов проводились почти одновременно с указанными выше исследованиями и независимо от них.

Нерастворимые продукты, получающиеся за счет сульфоновых поперечных связей в процессе сульфирования полистирола, могут обладать обменной емкостью $E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$ более 4 мг-экв./г, однако чрезвычайно высокая набухаемость в сочетании с низкой механической прочностью исключает возможность использования их в качестве катионитов.

При энергичном воздействии сульфирующих агентов полистирол удается перевести в раствор. Представляло значительный интерес найти сшивающий агент, способный обеспечить образование нерастворимых продуктов при взаимодействии с растворимыми сульфокислотами полистирола. Найдено [34, 35], что таким сшивающим агентом может быть формальдегид. Известно, что алифатические альдегиды способны при конденсации в присутствии концентрированной или дымящей серной кислоты с ненасыщенными циклическими углеводородами, в частности с ароматическими углеводородами, к образованию нерастворимых твердых аморфных продуктов [36, стр. 106; 37, стр. 88; 38, стр. 394].

Известно [36, стр. 106], что при действии концентрированной серной кислоты на смесь бензола с формальдегидом образуются дифенилметан и более сложные смелообразные продукты, т. е. происходит связывание ароматических ядер метиленовыми группами. Возможно, что сульфопроизводные полистирола также способны вступать во взаимодействие с формальдегидом и что эта реакция вследствие сшивки макромолекул CH_2 -группами должна привести к образованию нерастворимых трехмерных полимеров, содержащих сульфогруппы и обладающих свойствами катионитов.

Как показали опыты, такая поликонденсация действительно происходит при нагревании растворимых сульфокислот поли-

стирола с формалином или параформом. Полученный гель при термообработке становится менее набухающим и механически более прочным. Продукт после обычной обработки может быть использован в качестве ионообменного материала (ССФ) [34, 35]. Сульфированию подвергали эмульсионный или измельченный блочный полимер нагреванием до полного растворения при 200—205° с избытком олеума (не менее 6 вес. ч. на 1 вес. ч. полимера). Растворение сопровождалось частичной деструкцией макромолекул полистирола и процессами окисления, на что указывало выделение сернистого ангидрида и потемнение смеси. Формальдегид вводили в сульфомассу при комнатной температуре в виде параформа или формалина в количестве не менее 1 моля на звено полистирола, после чего смесь осторожно нагревали. Образование геля происходило при 130—150°. Последний для увеличения механической прочности нагревали дополнительно при 130—180°. В описанных условиях образуются катиониты, $E_{SO_3H}^{Na}$ которых достигает 4.4—4.6 мг-экв./г при $K_n = 2.4—3.2$. Изменение соотношения реагентов от 6 : 1 до 9 : 1 и времени нагревания геля мало влияет на обменную емкость ионитов (табл. I.8), причем по мере нагревания при меньшем избытке олеума наблюдается снижение емкости (от 4.45 до 4.29 мг-экв./г), при большем — увеличение ее (от 4.5 до 4.75 мг-экв./г).

Таблица I.8

Влияние соотношения между сульфирующим агентом и полистиролом на свойства катионитов ССФ [34]

Соотношение олеума и полистирола, вес. ч.	Время нагревания геля, час.	K_n	Содержание серы, вес. %		$E_{SO_3H}^{Na}$, мг-экв./г
			Q_S	Q_{S_a}	
6 : 1	0	6.5	16.00	14.23	4.45
9 : 1		17.5	16.57	14.42	4.51
6 : 1	2	3.9	15.29	14.17	4.42
9 : 1		10.4	16.38	14.67	4.59
6 : 1	4	3.6	15.09	14.03	4.39
9 : 1		7.6	16.38	14.98	4.68
6 : 1	8	3.4	15.06	13.73	4.29
9 : 1		6.2	16.05	15.20	4.75

Примечание. В опытах применяли олеум с 13.2 вес. % SO_3 и 91.3%-й параформ в количестве 1.1 моля на звено полистирола (CH_2O/Ag). Гель нагревали при 130°.

Коэффициент набухания ионитов в обоих случаях заметно снижается по мере нагревания геля. Присутствие большого избытка олеума (9 : 1), по-видимому, не благоприятствует связыванию цепей за счет их поликонденсации с формальдегидом, поскольку коэффициент набухания смол, получаемых в этих условиях, зна-

чительно превышает коэффициент набухания смол, полученных с б. вес. ч. олеума, и равен 6.2 даже после длительной термообработки геля, в то время как в последнем случае в результате восьмичасового нагревания при 130° получаются смолы с коэффициентом набухания 3.4.

Таблица I.9

Влияние температуры и времени термообработки на свойства катионитов ССФ [34]

Условия термообработки	$K_{\text{я}}$	Содержание серы, вес. %		$E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$, мг-экв./г
		Q_S	Q_{S_a}	
температура, $^{\circ}\text{C}$	время, час.			
—	0	6.5	16.00	4.45
130	2	3.9	15.29	4.42
155	2	3.5	15.80	4.40
130	4	3.6	15.09	4.39
155	4	3.2	15.29	4.45
180	4	3.1	14.72	4.35
130	8	3.4	15.06	4.29
155	8	2.8	14.50	4.19
180	8	2.7	12.89	3.91

П р и м е ч а н и е. Соотношение вес. ч. олеума (13.2 вес. %) и полистирола 6 : 1; соотношение CH_2O (91.3 вес. %) и полистирола 1 : 1.

Если вести термообработку геля при более высоких температурах, например при 155 и 180° , то, как видно из данных табл. I.9, в этих условиях удается снизить коэффициент набухания смол до 2.7—2.8 при одновременном снижении их емкости до 4.2—3.9 мг-экв./г.

Что касается влияния на свойства ионитов ССФ количества формальдегида, то оно было различным в зависимости от того, вводился ли он в виде параформа или формалина. Как показывают данные табл. I.10, в первом случае увеличение количества CH_2O от 1.1 до 4.4 моля на звено цепи полимера приводило к снижению коэффициента набухания и обменной емкости, а также и степени измельчения смолы при ее встряхивании в воде, т. е. к увеличению ее механической прочности. В случае же применения формалина наблюдалось обратное, т. е. увеличение коэффициента набухания и обменной емкости и снижение прочности смолы. При применении формалина в сульфомассу вводится вода, которая разбавляет серную кислоту и создает тем самым условия, менее благоприятные для образования межцепных связей.

Обменная емкость катионитов ССФ не изменялась после 20 мин. нагревания на кипящей водяной бане с 1 н. KOH , 0.1 н. HNO_3 и 0.1 н. KMnO_4 , а также после нагревания воздушно-сухих катионитов при 110° в течение 20 час. Катиониты ССФ обладают до-

Влияние количества введенного формальдегида на свойства кационитов ССФ [34]

$\text{CH}_2\text{O}/\text{Ar}$	Формальдегид введен в форме							
	90%-го параформа				33%-го Формалина			
	K_{H}	содержание серы, вес. %		$E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$, мг-экв./г	K_{H}	содержание серы, вес. %		$E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$, мг-экв./г
		Q_S	Q_{S_a}			Q_S	Q_{S_a}	
1.1	2.45	14.31	12.81	4.00	2.4	14.91	12.90	4.02
2.2	2.2	13.71	12.60	3.92	2.8	15.39	13.50	4.20
4.4	2.1	12.90	11.41	3.56	3.2	15.50	13.92	4.35

П р и м е ч а н и е. Соотношение вес. ч. олеума (10 вес. % SO_3) и полистирола 6 : 1; нагревание геля 12 час. при 155—160°.

статочной химической и термической устойчивостью, но по механической прочности они значительно уступают сульфостирольным кационитам, полученным путем сульфирования сополимеров стирола с дивинилбензолом. Это, по-видимому, объясняется тем, что высокая температура сульфирования способствует окислительной деструкции молекул полистирола. Общее содержание серы в кационитах ССФ в среднем на 10% выше содержания серы, присутствующей в них в виде сульфогрупп и легко определяемой титрованием, что, вероятно, связано с образованием сульфоновых групп. Смолы ССФ по обменной емкости ($E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$) (4.2—4.6 мг-экв./г) немногим уступают обычным сульфостирольным ионитам (КУ-2, СДВ, дауэкс-50, амберлит IR-120).

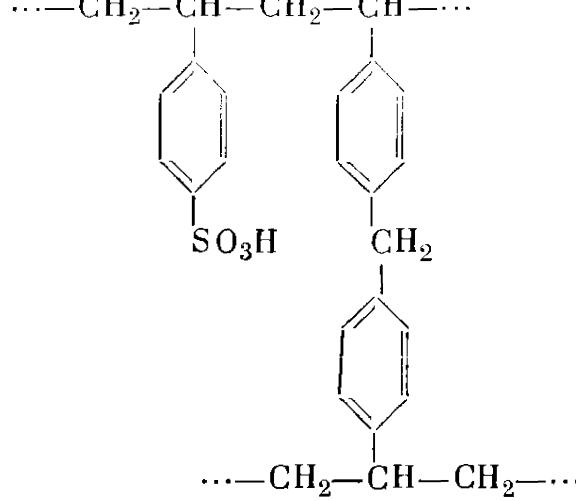
Найдено [39, стр. 163], что иониты ССФ обладают избирательными свойствами по отношению к некоторым антибиотикам тетрациклического ряда, скорее всего по тем же причинам, что указаны для ионитов типа СБС [25, 26].

Для сульфирования применяли эмульсионный полистирол с молекулярным весом ~ 100000 и измельченный блочный полистирол с мол. в. ≈ 50000 . При одинаковых примерно значениях $E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$ и K_{H} механическая прочность образцов на основе полистирола с молекулярным весом 50000 оказалась более низкой, чем у образцов на основе эмульсионного полистирола. Применение олеума высоких концентраций не дало никаких преимуществ по сравнению с олеумом с низким содержанием SO_3 (около 3—5 вес. %). В случае применения 92%-й H_2SO_4 для перехода полистирола в раствор требовалось 8—9 вес. ч. серной кислоты на 1 вес. ч. полистирола.

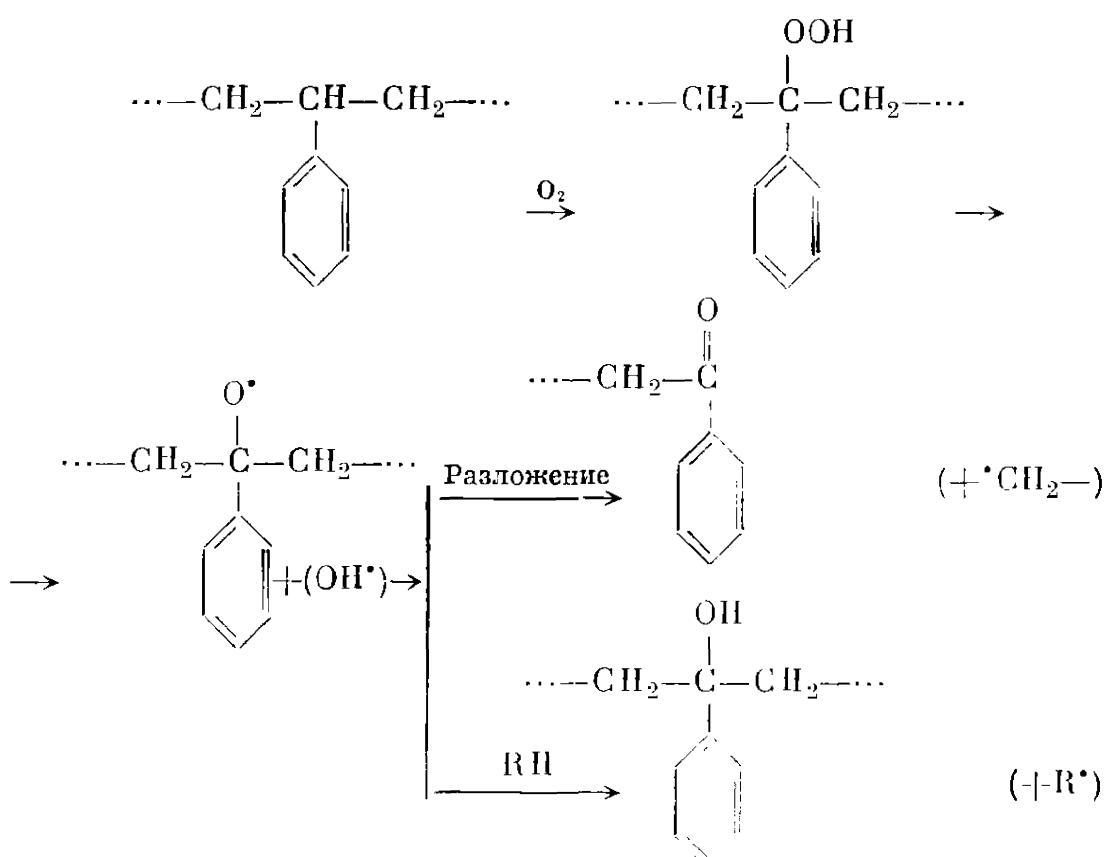
Сульфирование полистирола может протекать при значительно меньших количествах олеума, чем это указано выше; при весовом соотношении олеума и полистирола 2 : 1 получаются

образцы с той же обменной емкостью, что при соотношении 6 : 1. Однако при соотношениях, меньших, чем 6 : 1, полистирол не растворяется в олеуме и полученные образцы обладают высокими коэффициентами набухания и очень низкой механической прочностью. Таким образом, оптимальным соотношением между олеумом и полистиролом следует, по-видимому, признать 6 : 1.

В упрощенном виде структуру полистиролформальдегидного ионита (ионита ССФ) можно представить следующим образом:

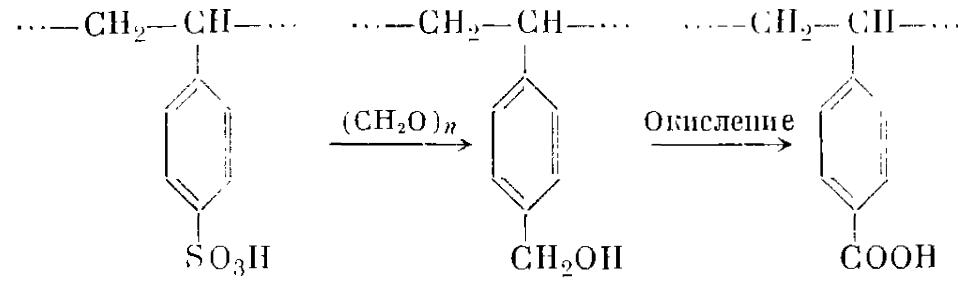


При таком изображении не учитываются другие функциональные группы, присутствующие в сульфирированном полистироле, например сульфоновые связующие звенья, содержание которых в ионитах колеблется в сравнительно узких пределах (1.5—



(2 вес. % неионогенной серы от веса ионита). Вполне возможно, что термоокислительная деструкция полистирола приводит к образованию карбоксильных и гидроксильных групп в результате процессов, подобных следующим [27, стр. 185] (см. стр. 32).

О происхождении карбоксильных групп можно пока судить предположительно. Так, существует мнение [40], что часть метиольных групп, появляющихся в ароматических ядрах при действии формальдегида на сульфокислоты полистирола, не принимает участия в образовании поперечных связей и при окислении переходит в карбоксильные группы



Полистиролформальдегидные сульфониониты отличаются от стиролдивинилбензольных ионитов менее упорядоченной структурой, чем, по всей вероятности, и объясняется способность ионитов ССФ к избирательной сорбции антибиотиков тетрациклического ряда. Иониты типа ССФ пока еще уступают ионитам СБС в этом и некоторых других отношениях (например, по механической прочности), однако работы по изучению синтеза и свойств полистиролформальдегидных ионитов, продолжаются и в настоящее время.

Еще в одной из ранних работ [40] было установлено, что полистирол может быть превращен в трехмерный продукт путем обработки полимерными альдегидами (паральдегидом, металль-дегидом, полиглиоксалем, параформом, а также хлоральгидратом) в процессе сульфирования хлорсульфоновой кислотой или олеумом или после окончания сульфирования. Последнее проводили при молярном соотношении полистирола, хлорсульфоновой кислоты и параформа, равном 1:5:1 или 1:6:1, путем продолжительного нагревания реакционной смеси при 105—150° и перемешивании. Продукт получали в виде сферических частиц, для предохранения которых от разрушения дальнейшую обработку ионита проводили с большой осторожностью. Показано, что путем изменения количества альдегида в реакционной смеси можно также изменять степень поперечной связанности ионитов.

Другие исследователи [41; 42, стр. 283] пытались получить аналогичным путем *монофункциональные* сульфокатиониты, однако успеха не имели [41]. Было высказано мнение о невозможности регулирования степени спшивки полистирольных сульфоионитов с помощью формальдегида [42, стр. 283]. В действительности с увеличением количества параформа в реакционной смеси появ-.

жается значение K_n , хотя и не удается получить сильно спищие иониты [34, 35].

Полистиролформальдегидные иониты с высокой набухаемостью были получены также в работе [43]. Сульфированию подвергали полистирол молекулярного веса более 200 000 с помощью 8.5—9-кратного количества 94%-й H_2SO_4 . Сульфирование проводили при 205—210°, т. е. примерно в тех же условиях и с теми же результатами, что в работах [34, 35], где был использован полистирол более низкого молекулярного веса и сульфирование низкопроцентным олеумом. Обменная емкость $E_{SO_3H}^{Na}$ ионитов составляла в разных опытах от 4.8 до 3.7 мг-экв./г при соответственном изменении довольно высокой набухаемости ионитов (от 4.1 до 2.8). По химической и механической стойкости иониты уступают фенолформальдегидным сульфоионитам.

Показано также [44], что иониты, полученные предварительным сульфированием полистирола с помощью H_2SO_4 или $HOSO_2Cl$ с последующим действием на сульфомассу формальдегида, обладают более низкими качествами, чем иониты, полученные при одновременном проведении сульфирования полимера и спиивания образующихся сульфокислот. В работе был использован полистирол молекулярного веса 24 000—28 700. Сульфирование концентрированной серной кислотой проводили при соотношении 7.5 объемн. ч. H_2SO_4 на 1 вес. ч. полистирола в присутствии 1 вес. % Ag_2SO_4 (по полистиролу). Продолжительность сульфирования при 97° составляла около 4 час., после чего вводили параформ (1 моль на 1 моль стирола) и нерастворимый продукт, образующийся после 1 час. нагревания смеси на водяной бане, дополнительно нагревали в тех же условиях еще 5 час.

По другому варианту [44], в эквимолекулярную смесь полистирола и параформа вводили хлорсульфоновую кислоту (9 вес. ч. на 1 вес. ч.) и нагревание проводили при 105—115° в течение 2 час. Автор пришел к заключению, что для практического использования пригодны только иониты, полученные по второму варианту; при одной и той же приблизительно обменной емкости (2.4 мг-экв./г) они отличаются значительно большей степенью поперечной связанности и, очевидно, большей механической прочностью. Такими же свойствами, по-видимому, обладали иониты, полученные ранее [40] при проведении сульфирования полистирола с помощью хлорсульфоновой кислоты при одновременном введении спивающего компонента в реакционную смесь.

Судя по литературе последних лет, опыты получения сульфокислотных полистиролформальдегидных ионитов по одному и другому варианту продолжаются, и иониты, полученные путем сульфирования полистирола концентрированной серной кислотой с последующим введением формальдегида [45], рекомендуют для деионизации и умягчения воды; при этом указывается, что

в зависимости от условий нагревания можно получать иониты с различной набухаемостью и обменной емкостью.

Вполне вероятно, что способ гранульной поликонденсации, предложенный для получения ионитов на основе продуктов реакции ароматических сульфокислот с формальдегидом в среде дихлорэтана или *o*-дихлорбензола [46] является приемлемым для получения полистиролформальдегидных ионитов.

Для получения сульфокислотных мембран было предложено использовать наряду с полистиролом также полимеры α -метилстирола, винилтолуола, монохлорстирола и др. [47]. По мнению авторов, полимерная матрица подвергается обработке при температурах $<50^\circ$ смесью, состоящей из олеума или хлорсульфоновой кислоты и параформа (1—2 моля каждого реагента на ароматическое кольцо полимера) и полярного, содержащего кислород соединения, не¹ растворяющего полимер, например, одного из первичных спиртов с 1—4 атомами углерода. Полученный нерастворимый полимер может быть подвергнут дополнительной обработке серной кислотой.

Предложено также [48] обрабатывать гранулированный полистирол ограниченным количеством хлорсульфоновой кислоты (весовое соотношение 2:1) вначале при комнатной температуре, а затем по мере поглощения сульфирующего агента при повышенной температуре. Далее обрабатывают гранулы сульфицированного в гетерогенных условиях полистирола смесью 0.5 вес. ч. параформа и 6 вес. ч. хлорсульфоновой кислоты. По-видимому, таким путем удается получить иониты без переведения полимера в раствор. По данным авторов, полученные иониты устойчивы к кипячению в воде или растворах соды.

Имеются указания [49], что к числу недостатков способа получения сульфокислотных полистиролформальдегидных ионитов относится плохая совместимость полистирола с раствором параформа в серной кислоте, в результате чего получается ионит с различной степенью сшивки у поверхности и в глубине зерна.

На основании всего сказанного можно прийти к заключению, что изучение возможностей получения ионитов на основе растворимых сульфокислот полистирола при использовании формальдегида в качестве сшивающего реагента продолжает интересовать исследователей. Возможно, указанные иониты представляют интерес не в качестве заменителей стиролдивинилбензольных ионитов, а как самостоятельный вид полифункциональных сульфоионитов, до некоторой степени подобных по происхождению и возможному назначению ионитам на основе бутадиенстирольных сополимеров.

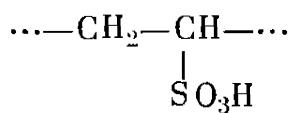
I. 2. АЛИФАТИЧЕСКИЕ ИОНИТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СУЛЬФОКИСЛОТ ИЛИ СУЛЬФИРОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Иониты на основе винилсульфокислоты и других ненасыщенных алифатических сульфокислот

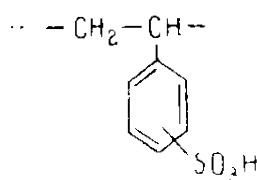
Одними из немногих видов алифатических ионитов, получаемых полимеризацией мономерных сульфокислот, являются нерастворимые полимеры винилсульфокислоты. Способ получения ионитов путем полимеризации ненасыщенных сульфокислот нашел очень малое практическое применение, так как мономеры почти не выпускаются промышленностью, и синтез большинства из них очень сложен [5, стр. 130].

Если представить себе «идеальный ионит», состоящий из одних сульфогрупп, то максимальная обменная емкость его должна составлять 12.35 мг-экв./г. Как правило, обменная емкость наиболее высокоемких стиролдивинилбензольных сульфоионитов не превышает 5 мг-экв./г. Иониты на основе простейшего ненасыщенного алифатического мономера — винилсульфокислоты (этиленсульфокислота), казалось бы, должны лучше всего соответствовать представлениям об «идеальном сульфоионите» с максимально достижимой обменной емкостью.

Действительно, обменная емкость, вычисленная для элементарного звена

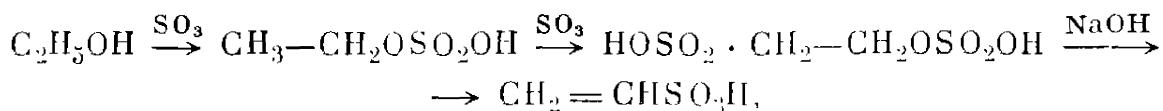


составляет 9.25 мг-экв./г, в то время как для звена полистирол-сульфокислоты



всего лишь 6.53 мг-экв./г.

Винилсульфокислоту можно легко синтезировать из этанола и серного ангидрида следующим путем [50]:

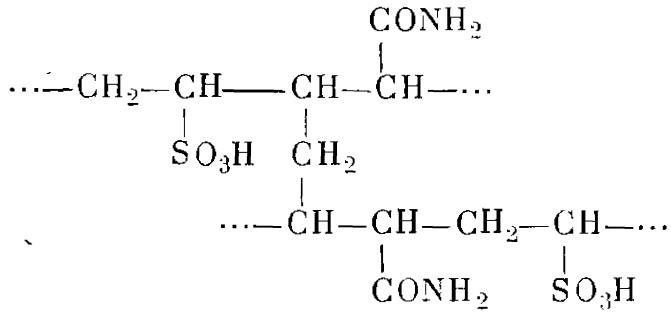


а также другими способами.

Винилсульфокислота в свободном состоянии полимеризуется плохо, причем полимеризация ее блочным методом сопровожда-

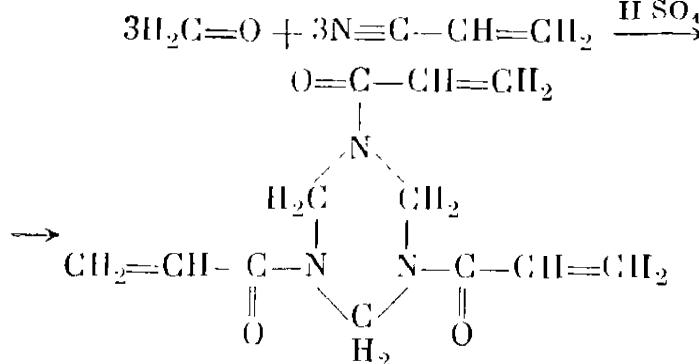
ется деструкцией образующегося полимера с выделением SO_2 ; выход продукта при этом снижается. Натриевая соль винилсульфокислоты легко полимеризуется блочным методом и в водном растворе, в особенности при действии ультрафиолетового света, γ -лучей и перекисей. Повышение температуры ускоряет реакцию [51—53].

Катиониты, получаемые сополимеризацией винилсульфокислоты с мостикообразующими компонентами, весьма малочисленны, хотя в литературе имеются указания, что первая легко полимеризуется совместно с виниловыми диеновыми соединениями [42, стр. 278]. Были получены гранулированные водонерастворимые катиониты при нагревании винилсульфокислоты с метилендиакриламидом в молярных отношениях от 1:1 до 20:1 [54]:



Другие авторы указывают [55], что попытки получить катиониты путем сополимеризации соли винилсульфокислоты с карбонильными мостикообразующими мономерами, например дивинилбензолом, были безуспешными. После неудачных попыток перевести натриевую соль винилсульфокислоты и дивинилбензол в пригодную для сополимеризации эмульсию была предпринята полимеризация в растворе, причем в качестве растворителя был использован сульфолан. Реакционная способность дивинилбензола при сополимеризации значительно превышает реакционную способность винилсульфокислоты, и полученный сополимер был обогащен первым компонентом. Как при облучении раствора ультрафиолетовым светом, так и при использовании перекиси были синтезированы иониты, обладающие низкой обменной емкостью (не более 1.2 мг-экв./г).

Значительно более успешными были опыты сополимеризации соли винилсульфокислоты с гексагидро-1,3,5-триакрилтиазином в водной среде в присутствии инициаторов радикальной полимеризации [56]. К числу достоинств использованного связывающего компонента относятся легкость его получения из доступных акрилонитрила и параформа в кислой среде [57, 58] (см. стр. 38), простота очистки и устойчивость при длительном хранении. По указанным признакам триазин выгодно отличается от широко распространенного дивинилбензола.



Сополимеризацию натриевой соли винилсульфокислоты с гексагидро-1,3,5-триакрилтиазином в водных растворах можно проводить как в присутствии инициаторов радикальной полимеризации (например, перекиси водорода при температуре нагревания реакционной смеси 100°), так и при облучении ультрафиолетовым светом. Полимеризацию проводили в атмосфере инертного газа. Образующиеся в виде бесцветных зерен сополимеры, не растворимые в воде и органических растворителях, обладают обменной емкостью от 6 до 7 мг-экв./г. Недостатками полученных ионитов являлись невысокая механическая прочность в набухшем состоянии и недостаточная устойчивость при повышенных температурах в водно-спиртовых средах. Таким образом, иониты оказались не подходящими для использования в качестве катализаторов дегидратации спиртов и гидратации олефинов, для чего они первоначально предназначались.

Сополимеры бутадиена с небольшими количествами винилсульфокислоты [59] представляют собой каучук, сохраняющий высокую упругость при низких температурах. Возможно, что сополимеры подобного рода найдут также применение в качестве ионообменных материалов.

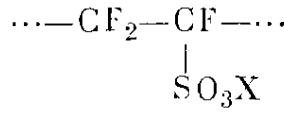
Известны более поздние опыты сополимеризации производных винилсульфокислоты с различными мономерами для получения ионообменных мембран. Так, гомогенные мембранны были получены при сополимеризации бутилового эфира винилсульфокислоты с винилацетатом с последующим переводением сополимера в раствор в ацетоне, сшиванием сополимера с помощью этиленгликольдиметакрилата при инициировании обеих стадий процесса ультрафиолетовым светом, отливки пленки из раствора и омылением эфирных групп продукта [60].

Бутиловый эфир винилсульфокислоты получают в лабораторных условиях из хлорэтансульфохлорида и бутилового спирта в среде инертного растворителя. Авторы указывают, что мембранны обладают высокой электропроводностью и могут быть использованы для обессоливания воды по способу электродиализа и для других назначений. Можно предполагать, что описанные мембранны не отличаются высокой устойчивостью к гидролитическим воздействиям, поскольку в качестве сивающего реагента при их получении используют сложный эфир.

По другому способу [61] получение гомогенных ионообменных мембран производят сополимеризацией натриевой соли винилсульфокислоты с акриловой кислотой (70 : 30, 62 : 38 вес. % и т. д.) при инициировании ультрафиолетовым светом. Отлитую из водного раствора пленку подвергают облучению. Интегральная доза составляет $30 \cdot 10^6$ — $80 \cdot 10^6$ рентген. Обменная емкость мембранны 3.7 мг-экв./г. Удельная электропроводность ($\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) мембраны составляет: Th-форма 0.005; Al-форма 0.05; Sr-форма 0.01; Na-форма 0.1; H-форма 0.2. Из описания приведенного способа трудно заключить, является ли емкость 3.7 мг-экв./г емкостью по SO_3H -группам или полной, поскольку мембрана содержит также COOH -группы.

Для получения сульфокислотных мембран по методу прививки к облученному γ -лучами в вакууме порошкообразному полиэтилену наряду с другими мономерами для сополимеризации при нагревании под давлением были использованы различные сополимеры винилсульфокислоты: бутиловинилсульфонат, натрий-винилсульфонат, натрийгалогеналкилсульфонаты [62]. Пленки толщиной 0.15—0.2 мм прессовали при 160—180° под давлением 200 кг/см², после чего гидролизовали щелочью. Сульфирование пленки производили с помощью олеума (30 вес. % SO_3). Мембранны имели обменную емкость 2.25 мг-экв./г, набухание 40—50 вес. %, удельная электропроводность $(2—4) \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; число переноса катионов в 0.075 н. KCl 0.98—1.0.

Имеются отдельные сообщения о получении ионообменных материалов при сополимеризации ненасыщенных алифатических сульфокислот с такими соединениями, как акриламид, метакриламид, N-метилакриламид при нагревании под давлением [63] и полимеризации трифторметилсульфокислоты и ее производных [64].



(где X — водород, щелочной металл, аммониевая группа или аминогруппа), которые должны отличаться высокой химической устойчивостью.

Иониты на основе полиэтилена и других полиолефинов

Литературные сведения о сульфоионитах на основе полиэтилена относятся главным образом к синтезу ионообменных гомогенных мембран [65]. Значительно меньше известно о получении таких ионитов в виде зернистых материалов.

Сульфокислотные иониты могут явиться результатом гидролиза сульфохлорированного полиэтилена, продукта, нашедшего широкое применение для получения резин, устойчивых к действию озона и кислорода [66].

Была показана возможность синтеза ионитов сульфированием порошкообразного полиэтилена [67—69]. Указанные работы, в которых была изучена возможность использования наряду с полиэтиленом также поливинилхлорида, поливинилацетата, поливинилового спирта, относятся к числу первых работ по созданию сульфоионитов на основе алифатических линейных полимеров. В опытах получения ионитов из полиэтилена был использован полимер низкой и высокой плотности. В качестве сульфирующего агента применяли хлорсульфоновую кислоту (свежеперегнанную).

Для сравнения свойств ионитов на основе полиэтиленов (ионитов СЭ), сульфированию в одинаковых условиях подвергались пленки из полиэтилена высокого, среднего (полученного с окиснохромовым катализатором) и низкого давлений (полученного в присутствии алюминийалкилов). Иониты оказались близки между собой по свойствам (табл. I. 11).

Таблица I.11

Свойства сульфоионитов на основе полиэтиленов, полученных различными методами [69]

Исходный полиэтилен	Обменная емкость мг-экв./г		Содержание серы, вес. %	
	$E_{SO_3H} + COOH$	E'_{SO_3H}	$Q_{S'}$	Q_S
Высокого давления . .	4.80	3.73	11.94	—
Среднего давления . .	4.75	3.47	11.04	11.40
Низкого давления . .	4.73	3.41	10.91	11.98

П р и м е ч а н и е. Сульфирование проводили при молярном соотношении хлорсульфоновой кислоты и полиэтилена 2 : 1 от 20 до 55° в течение 50 мин., а при 55° 8 час. Омыление продукта реакции проводили 1 н. NaOH (200 вес. ч. раствора на 1 вес. ч. исходного полимера) при нагревании на водяной бане в течение 1 часа.

Омыление SO_2Cl -групп в составе нерастворимых продуктов сульфирования производили при помощи избыточного количества 1—5 н. NaOH при нагревании на водяной бане в продолжение 1 часа (табл. I. 12). В дальнейшей работе при омылении ионитов СЭ брали 20 вес. ч. 1 н. NaOH на 1 вес. ч. исходного полимера.

Проведены две серии опытов получения ионитов. В одном случае сохраняли определенное молярное соотношение исходных реагентов и меняли время и температуру сульфирования, в другом — изменяли исходное соотношение реагентов и после завершения первой стадии сульфирования продолжали нагревание сухого продукта при определенных условиях.

При нагревании полимера с хлорсульфоновой кислотой ниже 55° не обнаруживалось признаков взаимодействия реагентов.

Таблица I.12

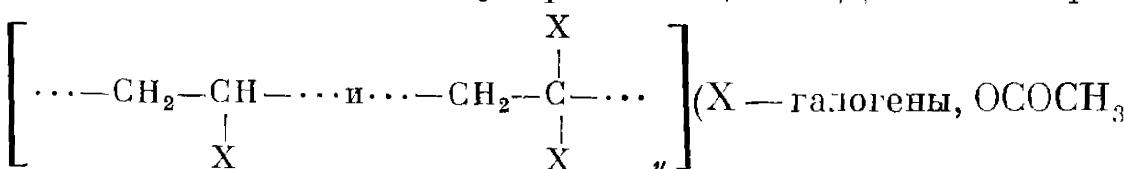
Влияние концентрации и объема раствора едкого натра при омылении ионитов СЭ на их обменную емкость [69]

Концентрация NaOH, н.	Объем (в мл) рас- твора NaOH на 1 г исходного полимера	E'_{SO_3H} , мг-экв. г
1	20	3.96
1	15	4.04
1	10	3.82
5	20	3.83

При указанной температуре начиналось интенсивное выделение газообразных продуктов. Продолжительность первой стадии сульфирования определялась количеством взятой хлорсульфоновой кислоты. Жидкая часть смеси постепенно исчезала, и оставался черный порошкообразный нерастворимый продукт, при дальнейшем нагревании которого содержание в нем серы еще продолжало возрастать, а также увеличивалось содержание кислорода (вторая стадия сульфирования). Полученные иониты по частям переносили в раствор едкого натра и далее обрабатывали обычными способами. Реакции ионного обмена на алифатических ионитах СЭ, а также ионитах СХВ проходят более медленно, чем на сульфофенольных ионитах (табл. I. 13) [70].

Результаты опытов по установлению оптимальных условий сульфирования полиэтилена приведены в табл. I. 14, I. 15. Процессы термоокислительной деструкции алифатических полимеров неоднократно были предметом исследований.

Термоокислительная деструкция полиэтилена, полимера, в котором отсутствуют лабильные заместители, не сопровождается отщеплением низкомолекулярных веществ. Для полимеров типа



и др.) деструкция связана с отщеплением галогеноводородов, уксусной кислоты или других простейших соединений.

Таблица I.13

Зависимость обменной емкости сульфонополимеров СЭ от времени их взаимодействия с 0.1 н. NaOH [69]

Время реакции, сутки	$E_{SO_3H + COOH}$, мг-экв. г
2	6.79
4	6.88
6	6.89
8	6.88

Примечание. 200 мл раствора NaOH в 1.7 н. NaCl на 1 г сухого ионита [69].

Таблица I.14

Влияние условий сульфирования полиэтилена при соотношении компонентов 2 моля хлорсульфоновой кислоты на элементарное звено полимера ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) на свойства ионитов СЭ [69]

Номера опытов	Условия сульфирования		K_{H}	Обменная емкость, мг-экв./г			Содержание серы, вес. %	
	первая стадия	вторая стадия		$E_{\text{SO}_3\text{H}} + \text{COOH}$	$E'_{\text{Na}}/\text{SO}_3\text{H}$	E_S	$Q_{S'}$	Q_S
1	55°, 2 часа	—	1.5	2.72	2.30	2.51	7.37	8.04
2	55°, 3 часа	55°, 8 час.	1.6	4.93	3.96	4.16	12.67	13.35
3	55°, 2 часа от 20 до 100°, 45 мин.	100°, 8 час.	1.3	5.23	2.04	2.51	6.53	8.05
5	100°, 45 мин.	100°, 8 час.	1.3	5.13	2.07	2.02	6.62	6.49

Примечание. В табл. I.14—I.16 одинаковые номера опытов соответствуют одним и тем же образцам.

Таблица I.15

Влияние условий сульфирования полиэтилена при различных молярных соотношениях хлорсульфоновой кислоты и элементарного звена полиэтилена на свойства ионитов СЭ [69]

Номера опытов	Молярное соотноше- ние XCF_3 : звено поли- мера	Первая стадия сульфи- рования, час.	K_{H}	Обменная емкость мг-экв./г			Содержание серы, вес. %		Выход ионита, % от исходного полимера
				$E_{\text{SO}_3\text{H}} + \text{COOH}$	$E'_{\text{Na}}/\text{SO}_3\text{H}$	E_S	$Q_{S'}$	Q_S	
6	1 : 1	0.5	—	3.42	2.72	2.97	8.70	9.55	107
2	2 : 1	3	1.6	4.93	3.96	4.16	12.67	13.35	133
7	3 : 1	4	1.4	6.13	5.07	4.81	16.22	15.41	158
8	4 : 1	12	2.5	6.73	4.86	4.59	15.55	14.74	—
9	5 : 1	38	2.5	6.69	4.60	4.05	14.72	12.98	129

Примечание. Первая стадия — нагревание при 55° до получения сухого СЭ. Вторая стадия во всех опытах — нагревание сухого продукта 8 час. при 55°.

Обнаружено очень большое сходство в ходе реакции сульфирования и сопутствующих сульфированию реакций для полиэти-

лена и поливинилхлорида, а полученные иониты СЭ и СХВ оказались также очень сходными как по внешнему виду, так и по свойствам.

Изменение окраски полиэтилена в процессе сульфирования в условиях, очень сходных с сульфированием поливинилхлорида, а также все прочие, одновременно идущие превращения полиполиэтилена, дают основания к предположению, что иониты СЭ, как и иониты на основе поливинилхлорида, могут содержать сопряженные двойные связи. Известно, что концентрированная или дымящая серная кислота при повышенных температурах дегидрирует предельные углеводороды, восстанавливаясь до сернистого ангидрида [71, стр. 515]. Окрашивание полиэтиленовых пленок в коричневый цвет при сульфировании их хлорсульфоновой кислотой связывают с дегидрированием полиполиэтилена [72].

Присутствие карбоксильных групп в продуктах сульфирования поливинилхлорида было впервые отмечено румынскими [73] и затем корейскими учеными [74]. Как видно из табл. I. 14 и I. 15, карбоксильные группы содержатся также в сульфоионитах на основе полиполиэтилена [68, 69]. С повышением температуры сульфирования или увеличением продолжительности реакции на второй стадии при одном и том же молярном соотношении исходных реагентов или при увеличении количества хлорсульфоновой кислоты и времени сульфирования на первой стадии возрастают значения полной обменной емкости E ионитов. Вначале возрастание E происходит преимущественно за счет увеличения содержания сульфогрупп, что видно при сравнении показателей образцов ионитов 1 и 2, 6 и 2. При более продолжительном сульфировании и более жестких условиях сульфирования содержание сульфогрупп в ионитах или продолжает повышаться в сравнительно небольшой степени (опыты 2 и 7) или понижается (опыты 2 и 3). Повышение полной обменной емкости в этих условиях происходит главным образом за счет процессов окисления, приводящих к увеличению содержания карбоксильных групп. Иониты СЭ отличаются высоким содержанием сильнокислотных групп (до 5.1 мг-экв./г).

Таблица I.16

Элементарный состав ионитов на основе полиполиэтилена [69]

Номера опытов	Содержание элементов, вес. %						
	Q_C	Q_H	Q_S	Q_O (по разности)			
				общее содержание	в составе ионогенных групп	не входящий в состав ионо- генных групп	
1	50.36	7.528	8.040	34.07	12.73	21.34	
2	34.83	4.566	13.350	47.25	22.49	24.76	
5	46.96	4.303	6.490	42.25	19.69	22.56	

В ионитах содержится много кислорода (табл. I. 16), причем большая часть его не входит в состав ионогенных групп. Иониты (образцы 2, 5), при получении которых нерастворимые продукты дополнительно выдерживали при 55 или 100° (вторая стадия сульфирования), содержат примерно в 1.5 раза больше «ионогенного» кислорода (принадлежащего карбоксильным и сульфогруппам), чем иониты, не подвергавшиеся нагреванию (образец 1). Если дополнительное нагревание нерастворимых продуктов проводится при 100° (образец 5), то эти иониты содержат примерно

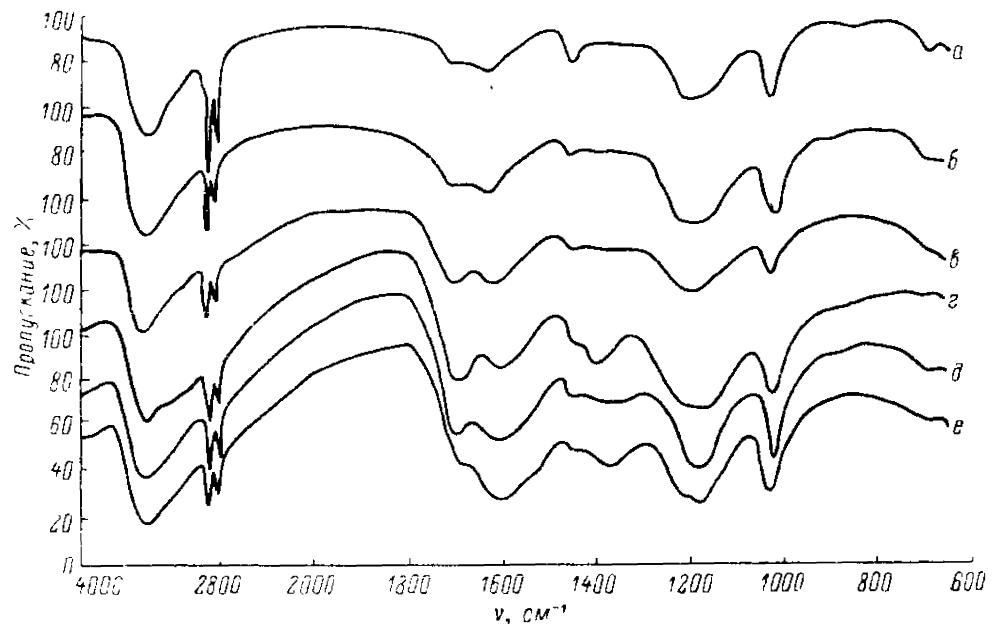


Рис. 1.5. Инфракрасные спектры ионитов СЭ [69].

Различные условия сульфирования (табл. 1.14): а — № 1, б — № 2, в — № 5.

Образцы из одной партии ионита: г — Н-форма, д — Na-форма по SO_3H -группам (обработка ионита в динамических условиях 1.7 н. NaCl); е — Na-форма по SO_3H - и COOH -группам (обработка ионита в динамических условиях 0.1 н. NaOH в 1.7 н. NaCl).

в 2 раза меньше серы по сравнению с образцами, нагревание которых происходило при 55° (образец 2). В то же время образцы 2 и 5 сравнительно мало различаются по содержанию «ионогенного» кислорода.

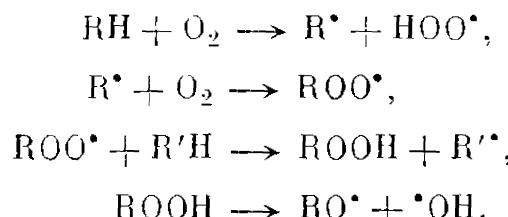
Образцы ионитов СЭ, полученных при различных условиях сульфирования, а также различные формы ионитов были исследованы методом инфракрасной спектроскопии (рис. I. 5). Образцы были тщательно растерты и спрессованы с бромидом калия. Эта методика, к сожалению, исключала возможность каких-либо количественных измерений, а приготовление пленок ионитов, получаемых при относительно жестких условиях сульфирования, оказалось невозможным.

Приведенные спектры (рис. I. 5) показывают, что две полосы у 1200 и 1150 cm^{-1} отвечают колебаниям сульфогрупп, полосы у 3400 и 1630 cm^{-1} — валентным и деформационным колебаниям

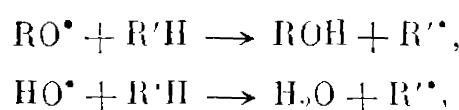
воды, и полоса 1715 см^{-1} соответствует колебаниям двойной связи С—О. По соотношению интенсивностей полос валентных колебаний CH_2 -групп полиэтилена у 2900 см^{-1} и полос сульфогруппы можно качественно судить о степени сульфирования. Так, например, степень сульфирования для образца *b* больше, чем для образца *a*. Чем более жесткими являются условия сульфирования, тем больше возрастает интенсивность карбонильной полосы у 1715 см^{-1} . Эта полоса осталась и после переведения ионита в натриевую форму по SO_3H - и COOH -группам, что говорит о наличии в ионитах карбонильных групп. Увеличение поглощения у 1600 см^{-1} ионитом в натриевой форме по SO_3H - и COOH -группам по сравнению с ионитом в натриевой форме по SO_3H -группам связано с образованием карбоксилатных COO^-Na^+ -групп. Нужно отметить, что относительно слабое поглощение связей С—С, С—Н, а также С=С в значительной степени маскируется поглощением полярных групп SO_3H , С=О и молекул воды, что затрудняет получение информации о более тонких структурных особенностях ионитов.

Определения обменной емкости и элементарного состава, а также ИК-спектры ионитов СЭ убедительно подтверждают многообразие сопутствующих сульфированию полиэтилена процессов термоокислительной деструкции полимера. Механизм таких процессов, происходящих при действии на полиолефины серной кислоты и других сульфирующих агентов, обладающих свойствами окислителей, изучен недостаточно [75]. Вероятно, химические превращения полиолефинов (окисление, деструкция, спшивание), сопутствующие сульфированию, сходны с превращениями, наблюдающимися для указанных полимеров при нагревании их в присутствии воздуха или кислорода и описанными в обзорных статьях и монографиях [27, стр. 176; 75, 76, стр. 82; 77, 78].

Важнейшие первичные реакции, происходящие при окислении полиэтилена, по всей вероятности, заключаются в образовании и распаде гидроперекисей



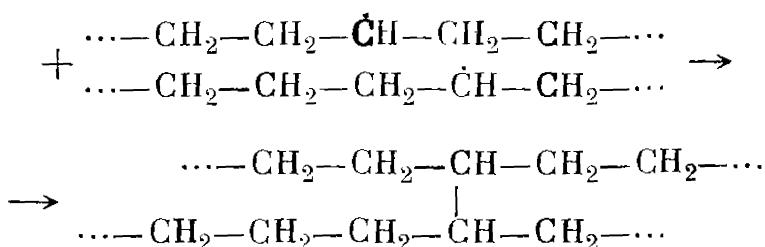
Образовавшиеся при распаде гидроперекисей радикалы могут далее участвовать в реакциях



По аналогии с другими свободно-радикальными процессами обрыв цепи в процессе окисления может происходить путем

рекомбинации различных радикалов или в результате диспропорционирования полимерных радикалов, связанного с переносом атома водорода.

Рекомбинация полимерных радикалов может приводить к образованию межмолекулярных связей и, следовательно, нерастворимых спищих полимеров



Как уже было указано ранее, при действии концентрированной серной кислоты, происходит дегидрирование полиэтилена, видимо, с возникновением сопряженных двойных связей, причем часть этих связей может расходоваться на образование нерастворимого продукта [79].

Поскольку в структуре полиэтилена содержатся α -углеродные (третичные) атомы, отличающиеся повышенной реакционной способностью, то образование гидроперекисных групп происходит, вероятно, в первую очередь у этих атомов. Однако большое разнообразие первичных продуктов реакции окисления модельных насыщенных соединений свидетельствует, что большинство содержащихся в этих соединениях атомов водорода, находящихся в различных положениях, имеет сравнимые реакционные способности [79, стр. 178].

Вступление сульфогрупп в макромолекулы полиэтилена, очевидно, происходит главным образом также по третичным углеродным атомам [76, стр. 41].

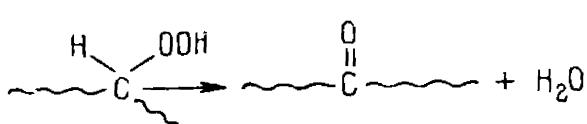
Сшивание и разветвление полимера иногда приводит к образованию продукта, содержащего третичные углеродные атомы. Последние могут способствовать дальнейшему окислению с образованием гидроперекисных групп. Таким образом, процессы окислительной деструкции способны продолжаться после сшивания полимера [80]. По-видимому, подобным же образом по третичным углеродным атомам будет продолжаться до известного предела сульфирование спищего полиэтилена (табл. I. 14).

Полученный при относительно более мягких условиях сульфирования ионит СЭ (табл. I. 14, образец 1) характеризуется близкими значениями $E_{\text{SO}_3\text{H}+\text{COOH}}$, $E'_{\text{SO}_3\text{H}}$ и E_s , из чего можно заключить, что содержащиеся в образце ионогенные группы в основном представляют собой сульфогруппы. При большей продолжительности нагревания нерастворимого продукта, а также при повышении температуры нагревания или при повышении количества сульфирующего агента, что в свою очередь приводит к увеличению продолжительности первой стадии сульфирования

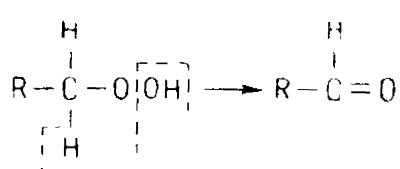
(табл. I. 15), возрастает различие между значениями E_{SO_3H} и E'_{SO_3Na} и E_{SO_3H} , т. е. увеличивается содержание слабокислотных групп в ионитах. Судя по кривым потенциометрического титрования и ИК-спектрам, эти группы представляют собой карбоксилы.

По данным элементарного анализа, а также по ИК-спектрам, можно, кроме того, сделать заключение о присутствии карбонильных групп даже в полученных в мягких условиях ионитах (образец 1). Известно, что карбонильные группы содержатся уже в исходном, не подвергавшемся сульфированию полиэтилене. Присутствие карбонильных групп в исходном полимере может быть объяснено окислительными процессами при полимеризации этилена за счет кислорода, содержащегося в исходной реакционной смеси, а также явиться результатом сополимеризации этилена с небольшими количествами окиси углерода, содержащейся в этилене в качестве примеси [76, стр. 239].

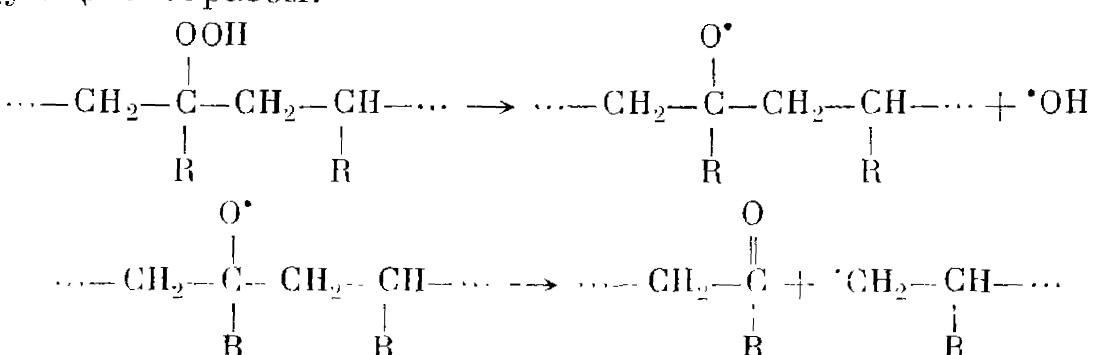
С помощью методов инфракрасной спектроскопии и прямых и косвенных методов химического анализа в продуктах термоокислительной деструкции полиэтилена было доказано присутствие небольших количеств гидроксильных, карбонильных, карбоксильных групп, $C—O—C$ — связей и др. Как было указано выше, в сульфокислотных ионитах на основе полиэтилена возможно присутствие карбонильных и карбоксильных групп. Одним из вероятных путей возникновения кетонных групп в полимере является дегидратация вторичных гидроперекисей, образованных у метиленовых групп [76, стр. 245].



Соответственно из первичных гидроперекисей при дегидратации возникают альдегидные группы

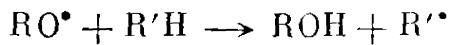


Образование карбонильных групп можно представить также следующим образом:



Если R=H, то получаются альдегиды, если R представляет собой радикал в боковой цепи, то — кетоны. При окислении альдегидных групп в свою очередь образуются карбоксильные группы [81].

Вопрос о содержании гидроксильных групп в сульфоионитах на основе полиэтилена специально не изучался. С помощью метода ИК-спектроскопии присутствие этих групп было доказано в подвергнувшемся термоокислительной деструкции полиэтилена [75, стр. 364], и образование OH-групп может происходить, например, по реакции [75, стр. 59]



Вполне вероятно, что OH-группы содержатся также в сульфоионитах на основе полиэтилена.

Как было далее обнаружено, в некоторых из образцов ионитов СЭ общее содержание серы Q_S оказалось ниже содержания серы, подсчитанного по результатам определения обменной емкости в условиях, обычных для сульфокислотных ионитов [29]. Такое не вполне обычное явление впервые было отмечено для образцов ионитов на основе поливинилхлорида [73], причем авторы считают, что часть карбоксильных групп характеризуется повышенной степенью диссоциации и ведет себя при ионном обмене подобно сульфогруппам.

Аналогичные (хотя и в меньшей степени выраженные) расхождения были показаны для ионитов на основе полиэтилена [68, 69]; наибольшие расхождения наблюдались для ионитов, полученных при более жестких режимах сульфирования (образцы 7—9, табл. I. 15).

Результаты потенциометрического титрования ионитов на основе полиэтилена (образец 9) подтвердили присутствие в них слабокислотных групп (рис. I. 6). Обменная емкость, вычисленная из кривых титрования по содержанию в ионитах сильно-кислотных групп, превышала обменную емкость, вычисленную по общему содержанию серы.

Таким образом, если даже не принимать во внимание возможность присутствия серы в составе функциональных неионогенных групп в образцах ионитов, полученных при более жестких условиях сульфирования, Q_S больше $Q_{S'}$.

Значения $E'_{SO_3H}^{Na}$ (и соответствующие значения $Q_{S'}$) не отвечают действительному содержанию сульфогрупп в ионитах (т. е. $E_{SO_3H}^{Na}$); они больше. Имеются все основания полагать, что в ионитах СЭ могут содержаться наряду с сильно-кислотными SO_3H -группами и слабокислотными $COOH$ -группами также карбоксильные группы, р K которых по крайней мере на несколько единиц меньше, чем р K $COOH$ -групп в поликарболовой кислоте.

Пока еще трудно с определенностью сказать, какие причины вызывают увеличение констант диссоциации некоторых карбо-

ксильных групп. Там кажется сомнительным, что здесь оказывается эффе^ккт сопряжения с участием сульфогрупп [73], поскольку, как известно, заместитель SO_3^- является одним из немногих, не обладающих способностью к эффекту сопряжения [82, стр. 121]. При значительном содержании карбоксильных групп в ионитах (в особенности в ионитах, полученных в жестких условиях сульфирования), по-видимому, не исключена возможность индукционного влияния SO_3H -групп на некоторые из COOH -групп, что приводит к повышению кислотности карбоксильных групп.

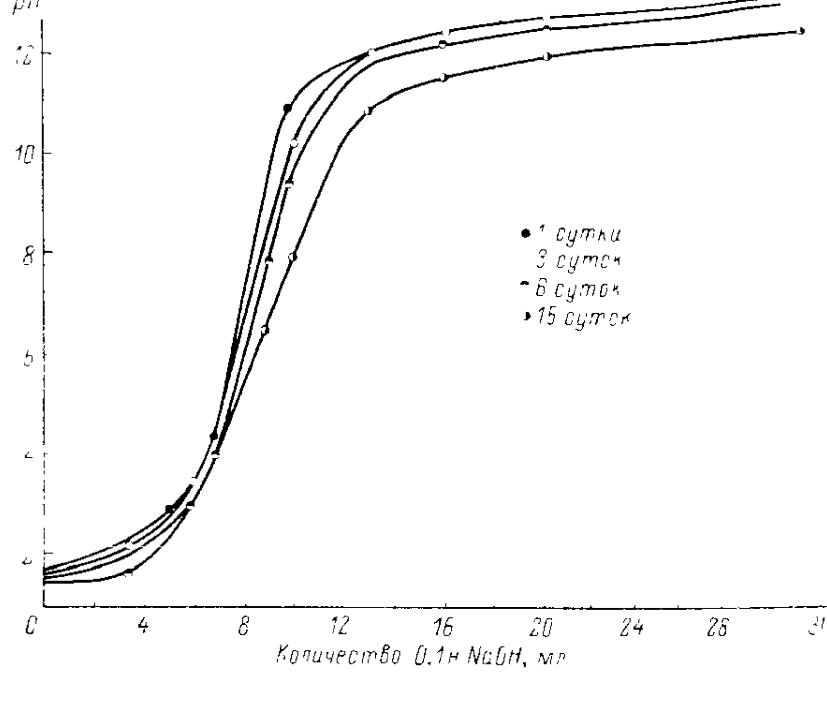


Рис. I.6. Кривые потенциометрического титрования ионита СЭ [69].

Иониты на основе полиэтилена обладают удовлетворительной устойчивостью к разбавленной азотной кислоте при комнатной температуре (табл. I.17). В указанных условиях испытаний убыль ионитов в весе достигала 2—5%. Обменная емкость по сильнокислотным группам составляла 94—98% от исходной, т. е. была значительно выше, чем у испытанного в тех же условиях сульфофенолформальдегидного ионита КУ-1.

Сульфокислотные иониты на основе алифатических полимеров (в том числе полиолефинов) могут представлять несомненный интерес, однако возможности их использования, например в качестве катализаторов реакций органического синтеза, пока еще не изучены.

В патентной литературе описывается получение ионитов путем сульфирования хлорсульфоновой кислотой или олеумом при 10—120° предварительно спицового при помощи нагревания с органическими перекисями полиэтилена [83]. Очевидно, использо-

**Устойчивость сульфокислотных ионитов на основе полиэтилена
к действию 1 н. HNO_3 при комнатной температуре в продолжение 48 час.**

Марка ионита	Обменная емкость, мг-экв./г			Содержание серы, вес. %			Коэффициент набухания	
	исходных образцов E'_1	после дейст. HNO_3 E'_2	понижение обменной емкости (100 — E'_2/E'_1), %	в исходных образцах QS_1	после дейст. HNO_3 QS_2	понижение содержания серы (100 — QS_2/QS_1), %	исходных образцов	после дейст. HNO_3
СЭ (№ 4)	2.30	2.16	6.1	8.04	7.63	5.4	1.5	1.2
СЭ (№ 5)	2.07	2.03	1.9	6.49	6.08	6.3	1.3	1.2
КУ-1	2.37	1.81	2.4	—	—	—	—	—
КУ-2	4.99	4.88	3.7	—	—	—	—	—

вание спиртого полиэтилена не обязательно, так как получение нерастворимого продукта достигается, как указано выше, в процессе сульфирования полиэтилена.

По сравнению с зернистыми или порошкообразными ионитами гомогенные ионитные мембранны на основе полиолефинов, преимущественно полиэтилена, пользуются большой известностью. Они принадлежат к числу так называемых активированных пленок, так как получаются химической активацией инертных полимерных пленок (полиэтиленовой, полипропиленовой, поливинилхлоридной и др.) [65]. Ионообменные мембранны указанного типа получают почти исключительно путем сульфирования [72, 84—95]. Применение хлорсульфоновой кислоты позволяет проводить реакцию при комнатной или слегка повышенной температуре. Полиэтиленовая пленка после обработки хлорсульфоновой кислотой при 20° в течение 12 час. или при 35° 3 часа имеет обменные емкости 1.05 и 1.65 мг-экв./г; по мнению авторов, она почти полностью непроницаема для анионов [84].

Рекомендуют также предварительно обрабатывать полиэтиленовую пленку растворителями (предпочтительно галогенированными углеводородами) с последующими обработкой набухшей пленки при $80—40^\circ$ в течение 15—120 мин. различными сульфирующими агентами [92], омылением SO_2Cl -групп (в случае применения SO_3HCl), отделением мембранны от растворителя и получением спиртого продукта путем нагревания мембранны при $40—400^\circ$ в токе азота. В описании способа кажется странным высокий верхний температурный предел обработки материала (400°) и не вполне очевидна необходимость самого процесса сшивки. Вызывает также сомнение обменная емкость мембран — до 5 мг-экв./г; более правдоподобна указанная в примере 1.28.

Для понижения электросопротивления мембран их рекомендуют обрабатывать раствором гипохлорита натрия в течение нескольких часов при 35° [85, 86]. Предполагают [65], что желаемый эффект достигается в результате частичной окислительной деструкции полимера.

Заслуживает внимания способ получения сульфокислотных мембран действием на полиэтиленовую пленку хлористого сульфурила или смеси сернистого ангидрида и хлора [72], однако сульфирование не происходит в темноте, и авторы применяли облучение ртутной лампой. Реакцию проводили при 50° и для ее ускорения пленку подвергали предварительному набуханию в четыреххлористом углероде. Число переноса мембран составляет 0.90, обменная емкость 1—2 мг-экв./г, удельное электросопротивление в 0.1 н. NaCl ~100 ом·см.

В отличие от мембран, полученных с применением хлорсульфоновой кислоты, указанные мембранны бесцветны. По-видимому, действие на полиэтилен хлористого сульфурила не сопровождается дегидрированием первого с образованием сопряженных двойных связей. При гидролизе SO_2Cl -групп образуются SO_3H -группы, но если временно предохранить часть мембраны от гидролиза и подействовать на другую ее часть четвертичным аммониевым основанием, то можно получить (после гидролиза SO_2Cl -групп) «мозаичную» мембрану, состоящую из двух разграниченных частей, проницаемых одна — для катионов, другая — для анионов [90].

Кроме хлорсульфоновой кислоты и хлористого сульфурила, для введения SO_3H -групп в полиэтиленовую пленку предложено использовать серный ангидрид в различных растворителях [92—94] и олеум [83, 95]. Хотя в литературе имеются указания о применении серной кислоты для сульфирования полиэтилена [92], но, по-видимому, этот агент используется редко, так как концентрированная серная кислота при комнатной температуре практически не действует на полиэтилен; при 50° она действует очень слабо [81, стр. 27].

Нагревание полиэтилена с концентрированной серной кислотой при 90—100° вызывает его деструкцию [96, стр. 38] и, очевидно, такая температура сульфирования пленки не приемлема.

Рассмотренные выше исследования относятся преимущественно к получению активированных пленок — сульфокислотных полиэтиленовых мембран с относительно невысокими обменной емкостью и электропроводностью; они предназначены в основном для удаления катионов из разбавленных водных растворов электролитов.

Известны опыты применения сульфокислотных полиэтиленовых мембран в качестве твердых электролитов в топливных элементах [97]. Однако эти мембранны, обладающие, как правило,

высокой химической устойчивостью в условиях их использования в топливных элементах, где на них действуют окислители в присутствии катализаторов и местные перегревы, подвергались разрушению, как и подавляющее большинство сульфокислотных мембран других типов. В ряде случаев применений необходимо, чтобы селективные свойства мембран сохранялись в концентрированных растворах электролитов. От некоторых из таких мембран требуется высокая устойчивость к окислителям в концентрированных растворах щелочей в течение длительных сроков эксплуатации, а также высокая обменная емкость и электропроводность.

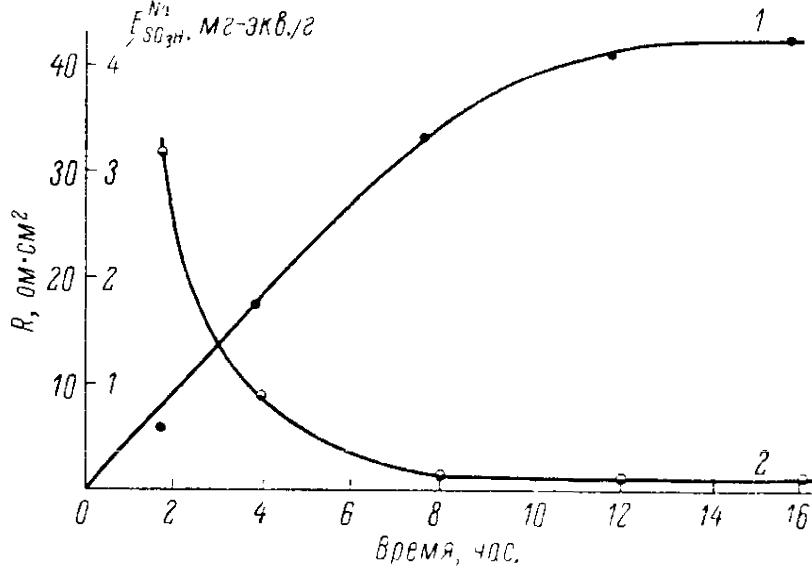


Рис. I.7. Зависимость обменной емкости (1) и поверхностного электросопротивления (2) мембран из полиэтилена низкого давления от времени их сульфирования при 50° [88].

Проведены исследования [88] по получению гомогенных мембран, обладающих одновременно высокой электропроводностью и селективностью в концентрированных растворах щелочи. Изучена принципиальная возможность применения этих мембран в электрохимических процессах для предохранения от возникновения коротких замыканий между электродами из-за проникновения сквозь диафрагмы дендритов металла, кристаллизующегося на катоде.

Повышенные требования к химической устойчивости мембран в значительной степени ограничивали выбор исходных соединений для их получения. Ионообменные мембранны получали путем сульфирования полимерных углеводородных пленок, так как в результате ранних исследований [67] была доказана возможность синтеза ионитов, обладающих хорошей устойчивостью к щелочам и азотной кислоте. Лучшие результаты были достигнуты при сульфировании хлорсульфоновой кислотой пленок из

полиэтилена низкого давления (температура плавления полимера 110—115°, толщина пленки 65—75 мк).

У полученных мембран определяли обменную емкость [98], сопротивление продавливанию [99], химическую устойчивость, электропроводность и селективные свойства. О химической стойкости судили как по содержанию органических веществ, извлеченных из мембранны раствором щелочи, так и по потере механической прочности мембран при их электрохимической деструкции [88]. Электрическое сопротивление определяли по омическому падению напряжения при прохождении постоянного тока через мембрану, находящуюся в 10 н. КОН [100]. Селективные свойства мембран исследовали в условиях электрокристаллизации цинка из щелочных цинкатных растворов. Об избирательности мембран судили по величине диффузии цинкатных ионов через мембранны и по скорости прорастания мембран дендритами цинка [88]. Оптимальной температурой сульфирования пленок из полиэтилена низкого давления следует считать 50°. При этой температуре для получения мембран с обменной емкостью около 4 мг-экв./г требовалось 12 час. Сульфирование при 40° носило затяжной характер, а проведение процесса при температурах выше 50° приводило к быстрому разрушению пленок.

Как видно из рис. I. 7, после 2 час. сульфирования пленок при 50° их поверхностное электросопротивление снижается до 30 ом·см². При этом кристаллическая структура, присущая полиэтилену низкого давления, сохраняется, что было показано рентгенографически. За 4 часа сульфирования при 50° кристаллическая структура полиэтилена утрачивается полностью. Рент-

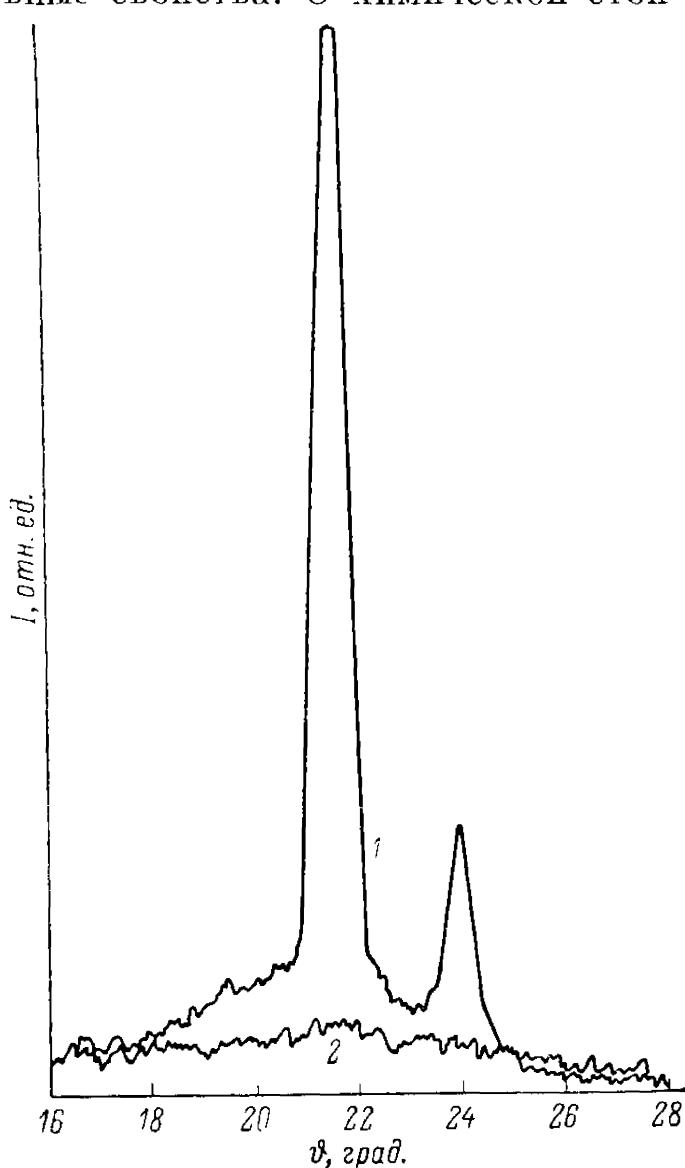


Рис. I.8. Рентгенограммы полиэтилена низкого давления несульфирированного (1) и после сульфирования при 50° в продолжение 4 час. (2) [88].
1 — интенсивность рассеяния; φ — угол рассеяния.

генограммы образцов, полученных при четырехчасовом и более продолжительном сульфировании, очень сходны между собой и характерны для материалов аморфной структуры (рис. I. 8).

Варьируя условия сульфирования хлорсульфоновой кислотой пленок из полиэтилена низкого давления, можно получить мембранные с различными показателями (табл. I. 18). Однако уже сульфирование в течение 8—12 час. при 50° приводило к снижению химической стойкости и механической прочности мембран, а также к появлению в них отдельных дефектов, что влекло за собой снижение избирательных свойств мембран. Более продолжительное, чем 12 час., сульфирование пленок при 50°, естественно, приводило к еще более резкому ухудшению их механической прочности и химической устойчивости.

При выдержке сульфокислотных мембран в 10 н. КОН их электросопротивление снижается, достигая минимального значения примерно через 5—10 суток (табл. I. 19).

Следует, однако, отметить, что пребывание ионообменных мембран из полиэтилена низкого давления (в особенности глубоко сульфирированных мембран) в 10 н. КОН приводит к снижению их селективности и механической прочности, что говорит о недостаточной стойкости мембран к воздействию концентрированной щелочи.

Таблица I.18

Сравнение свойств мембран из сульфирированного и несульфирированного полиэтилена низкого давления и гидратцеллюлозы [88]

Показатели	Гидратцеллюлозная пленка	Полиэтиленовая пленка		
		несульфирированная	сульфирированная хлорсульфоновой кислотой при 50° в течение	
			4 час.	8—12 час.
Толщина, мк	30—35	65—75	90—125	80—100
$E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$, мг-экв./г	—	0.0	2.5	4.0
Поверхностное электросопротивление, $\text{ом}\cdot\text{см}^2$	0.1—0.11	—	2.9—7.3	0.38—0.46
Сопротивление продавливанию, $\text{kgs}/\text{см}^2$	1.7	1.5—1.8	1.4—1.6	1.2
То же, после электрохимической деструкции	0.7	1.7	1.3	0.2
Степень деструкции, %	60	0	15	80
Содержание «органики» (мл 0.1 н. KMnO_4 на 1 л раствора)	100	75—100	115—140	250—350
Показатель диффузии $\Pi \cdot 10^7$ ($\text{см}^2/\text{сек.}$)*	5.5—6.0	0	1.0—1.5	2.5—3.5

* $\Pi = \frac{2.9 \cdot l \cdot c_1^k}{50 - c_1^k} \cdot 10^{-4}$ ($\text{см}^2/\text{сек.}$), где l — эквивалентный слой мембраны; c_1^k — содержание ZnO в первой ячейке прибора после опыта. Формула действительна только для вполне определенных условий опыта.

Изменение поверхностного электрического сопротивления (ом · см²) сульфокислотных мембран из полиэтилена низкого давления после выдержки в 10 н. КОН [88]

Обменная емкость, мг-экв./г	Время выдержки					
	1 час	1 сутки	3 суток	5 суток	7 суток	10 суток
0.60	62.4	62.0	61.0	59.4	50.0	51.9
1.73	9.7	7.3	6.4	5.5	5.1	5.0
2.90	3.5	2.3	2.2	—	—	1.75
3.14	0.95	0.79	0.52	—	0.49	—
4.00	0.51	0.43	0.31	0.27	0.27	0.26

Были также изготовлены мембранны путем сульфирования хлорсульфоновой кислотой пленок из сополимера этилена и пропилена СЭП-15 (температура плавления сополимера 118—122°, толщина 60—70 мк). Пленки из сополимера разрушались, если сульфирование проводилось при 45° и выше. Лучшими показателями по обменной емкости и электропроводности обладали мембранны, полученные путем сульфирования при 40° в течение 12 час. (табл. I. 20). Замена пленок из полиэтилена низкого давления на пленки из сополимера этилена и пропилена не привела к заметному улучшению характеристик сульфокислотных мембранны, полученных на основе полимерных алифатических углеводородов.

Таблица 1.20

Свойства сульфированной хлорсульфоновой кислотой пленки из сополимера этилена и пропилена СЭП-15 [88]

Показатели *	Режим сульфирования			
	при 35°; 4 час.		при 40°; 8 час.	
	после 1 часа выдержки	после 10 суток выдержки	после 1 часа выдержки	после 10 суток выдержки
Толщина, мк	50—60	60—65	65—75	75—80
$E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$, мг-экв./г	2.5	—	3.5	—
Поверхностное электросопротивление, ом · см ²	3.5—4.0	2.1—2.6	1.6	1.1
Сопротивление продавливанию, кгс/см ²	1.3—2.0	0.8—1.1	1.0—1.4	0.5
То же, после электрохимической деструкции	1.0—1.1	—	0.3	—
Показатель диффузии — $\Pi \cdot 10^7$, см ² /сек.)**	0.5—1.0	—	1.0—1.5	2.5—3.5

* После выдержки в 10 н. КОН.

** См. прим. к табл. I.18, стр. 54.

Синтезированные сульфокислотные гомогенные мембранны из-за их недостаточной химической стойкости и механической прочности пока еще не могут быть использованы в качестве диафрагм в электрохимических процессах. Однако на основной вопрос, который стоял перед авторами [88], можно ответить положительно: сульфокислотные гомогенные мембранны (как и полученные теми же авторами позднее карбоксильные мембранны [101]), сохраняют характер избирательно действующих ионных фильтров в концентрированных растворах щелочей, что подтверждается как данными по диффузии цинкатных ионов через мембранны (табл. I. 18, I. 20), так и опытами по прорастанию мембран дендритами цинка. Дендриты цинка не проросли через катионообменную мембрану на протяжении всего времени испытания (48 час.), в то время как в контрольных ячейках, где между слоями загущенного электролита была помещена гидратцеллюлозная пленка, уже после 12 час. электролиза видны дендриты цинка (серые вкрапления).

Известны опыты [91] получения ионитных мембран (не предназначенных для использования в концентрированных растворах щелочей) путем сульфирования хлорсульфоновой кислотой пленок из полиэтилена высокого давления в условиях, сходных с описанными в статье [88]. Сульфирование проводили при 30° в продолжение 15—30 мин. с последующей обработкой пленки раствором едкого натра для омыления SO_2Cl -групп. Авторы указывают, что электрическое сопротивление и избирательные свойства мембран в случае использования тонкой полиэтиленовой пленки безупречны (число переноса 0.99 у пленок толщиной 30 мк) и мембранны с успехом могут быть рекомендованы для научных исследований. Механические свойства мембран невысокие, и для практического использования авторы считают необходимым упрочнение их с помощью инертных полимерных материалов.

Иониты на основе поливинилхлорида

Среди алифатических сульфокислотных сорбентов лучше других известны иониты, получаемые сульфированием поливинилхлорида, причем в отличие от ионообменных материалов на основе полиэтилена здесь большее число работ относится к получению гранулированных смол, а не ионитных мембран. Начатое в СССР [67, 102] изучение вопросов синтеза, структуры и свойств сульфоионитов на основе поливинилхлорида было затем продолжено в других странах. Без сомнения большие заслуги по изучению этой новой и интересной группы сульфокислотных ионитов принадлежат румынским ученым [73, 103—107]. Согласно их указаниям [73], иониты на основе поливинилхлорида обладают высокой обменной емкостью (до 4.3 мг-экв./г по SO_3H -группам), хорошей химической и механической устойчивостью, получаются из вполне доступного сырья. Технология производства ионитов

очень проста, причем производство может быть непрерывным. Исходный полимер дешев и в очень больших количествах производится промышленностью пластмасс.

В монографии [6, стр. 53] имеется указание: «...поливинилхлорид и поливинилиденхлорид, содержащие значительный процент хлора, который легко может быть замещен на ионогенные группы, привлек наше внимание еще в 1946 г. На их основе удалось получить сильнокислотный катионит, слабоосновные ... и сильноосновные ... аниониты».

К сожалению, других сведений об исследованиях авторов [6] по получению сильнокислотных ионитов из поливинилхлорида в литературе не имеется; по-видимому, указанный полимер в качестве исходного соединения для получения ионитов с высокой обменной емкостью не оправдал ожиданий исследователей, и дальнейшие опыты с ним были прекращены (как позволительно думать, преждевременно).

Согласно первой заявке на изобретение о синтезе сульфокислотных ионитов на основе поливинилхлорида (иониты СХВ) [102], на него действуют сульфирующим агентом (олеумом или хлорсульфоновой кислотой) при нагревании. Получается трехмерный продукт, который подвергают далее обычным операциям обработки.

В более поздних опытах [108] поливинилхлорид при нагревании сульфировали 100%-й H_2SO_4 при 150° в течение 2 час.; это приводило к получению ионита, содержащего 17.8 вес.% SO_3H -групп (обменная емкость 3 мг-экв./г) и 38 вес.% хлора. Ионит представлял собой черный продукт, не растворимый в органических растворителях и пептизирующийся в едких щелочах. Анализ выделяющихся газов показал, что происходящие при нагревании поливинилхлорида процессы окисления отличаются большой сложностью и неотделимы один от другого. Судить о степени окисления полимера можно было по количеству образующейся двуокиси серы. Автор [108] отметил, что реакции сульфирования протекают при относительно более высоких температурах (сопровождаясь при этом разнообразными процессами деструкции), в то время как при более низких температурах происходит преимущественно дегидрохлорирование полимера. Скорости дегидрохлорирования и окисления поливинилхлорида сильно снижаются при разбавлении серной кислоты водой.

Сульфирование поливинилхлорида с помощью серной кислоты изучали также другие исследователи [109, 110]. Нагревание поливинилхлорида (и некоторых других алифатических ненасыщенных полимеров) с концентрированной серной кислотой в течение нескольких часов при $200-250^\circ$ давало нерастворимый продукт, содержащий 2—5 вес.% серы, т. е. имеющий $E_{SO_3H} = 0.6-1.6$ мг-экв./г [110], что значительно ниже, чем в опытах [108].

Для синтеза сульфоионитов может быть использован поливинилхлорид (как эмульсионный, так и суспензионный); иониты, полученные при одинаковых условиях сульфирования, характеризуются близкими показателями [67, 103]. Установлено [103], что иониты на основе суспензионного поливинилхлорида отличаются значительно большим содержанием растворимых в 10%-й NaOH продуктов. Согласно [111], суспензионный поливинилхлорид имеет большую тенденцию к деструкции, чем эмульсионный. Иониты из первого имеют несколько более высокую обменную емкость, чем из второго ($E_{SO_3H} \approx 3.90$ и 3.70 , $E_{COOH} = 1.5$ и 1.30 мг-экв./г). Молекулярный вес поливинилхлорида значительно влияет на скорость его сульфирования, что было подтверждено опытами с выделенными фракциями полимеров. Найдено [103], что с понижением молекулярного веса поливинилхлорида увеличивается скорость реакции, однако в пределе при одной и той же общей продолжительности реакции для всех фракций (120 мин.) полученные иониты имеют равные обменные емкости.

Исходным материалом в опытах [67, 102] были образцы суспензионного и эмульсионного поливинилхлорида разных марок и измельченный пленочный винипласт. Для сульфирования применяли 8—20%-й олеум и 92%-ю хлорсульфоновую кислоту в количестве 2—5 вес. ч. на 1 вес. ч. поливинилхлорида.

При нагревании поливинилхлорида с сульфирующими агентами происходило выделение соляной кислоты, которое при использовании олеума начиналось около 95° , а при применении хлорсульфоновой кислоты при $\sim 65^\circ$. При дальнейшем повышении температуры поливинилхлорид быстро набухал и превращался в нерастворимый твердый продукт черного цвета. В случае олеума нагревание прекращали при повышении температуры примерно до 180° , а при применении хлорсульфоновой кислоты — до 100° . Полученный в последнем случае продукт содержал, кроме SO_3H -групп, также SO_2Cl -группы, которые подвергали омылению. Общая продолжительность процесса получения катионита (включая омыление) в лабораторных условиях не превышала 2—3 час. После омыления с помощью раствора щелочи ионит регенерировали 1—2 н. HCl и промывали водой. Выход катионита достигал 75% от исходного поливинилхлорида. Обменная емкость катионитов E'_{SO_3H} в зависимости от применявшегося исходного материала, природы сульфирующего агента и условий проведения опытов составляет 2—4 мг-экв./г и выше; $K_a = 1.2—1.5$. В случае применения хлорсульфоновой кислоты реакция, несмотря на более низкую температуру, протекает с большей скоростью, а обменная емкость полученных ионитов значительно выше, чем при использовании олеума (табл. I.24).

В зависимости от того, в каком виде использовали исходный поливинилхлорид, катиониты СХВ получались в виде частиц различных размеров — от 0.1 до 2 мм. Иониты в виде зерен можно

Таблица I.21

Влияние соотношения сульфирующего агента и полимера на свойства катионитов СХВ [67]

Исходные материалы		Количество сульфирующего агента		K_B	Q_{S_A} , в.с. %	$E' \text{Na}^+ \text{SO}_3^-$, мг-экв./л	Содержание хлора, вес. %
полимер	сульфирующий агент	в вес. ч. на 1 вес. ч. смолы	в молях на зернистый поливинилхлорид				
Эмульсионный порошкообразный	Олеум 19.6%-й	4.7	4.1	1.0	1.34	0.42	—
		3.35	2.2	1.1	4.00	1.25	—
		6.7	4.4	1.2	7.90	2.47	—
Поливинилхлорид марки ПБ-4	Хлорсульфоновая кислота (92%-я)	2	1	—	6.66	2.08	28.40
		4	2	1.5	10.91	3.41	15.15
		8	4	1.5	11.07	3.46	15.45
Винипласт	То же	2	1	1.1	3.55	1.11	—
		4	2	1.2	6.86	2.14	—
		8	4	1.3	9.15	2.85	—

было получить дроблением пленочного винипласта после сульфирования, однако обычно зернистый материал получали другим путем. Порошкообразный поливинилхлорид предварительно подвергали набуханию в смеси хлорсульфоновой кислоты и дихлорэтана в продолжение 0.5—1 часа. Затем смесь нагревали обычным образом. После сульфирования, дегидрохлорирования и удаления дихлорэтана продукт был не порошкообразный, а состоял из крупных кусков, которые измельчали для получения зерен нужных размеров, отличающихся хорошей механической прочностью.

Динамическая обменная емкость катионитов «до проскока» составляет 700—850 мг-экв./л (при линейной скорости фильтрования 2.5—5.0 м/час. и высоте фильтрующего слоя 25 см). Катиониты СХВ обладают хорошей химической устойчивостью; их обменная емкость и коэффициент набухания не меняются после обработки 0.1% растворами едкой щелочи и азотной кислоты в продолжение 20 мин. на кипящей водяной бане.

Как следует из табл. I.21, вместо олеума лучше применять хлорсульфоновую кислоту. Измельченный винипласт сульфиривали в тех же условиях, что и поливинилхлоридную смолу; это сопровождалось теми же явлениями и приводило к получению катионитов с обменной емкостью, в среднем в 1.5 раза меньшей.

Возможно, что сульфирование частично смолого полимера, каким является винипласт, протекает с большими затруднениями, чем сульфирование смолы, не подвергавшейся предварительному

воздействию высоких температур. Обменная емкость катионитов на основе винипласта повышалась в результате предварительного набухания винипласта в дихлорэтане (2—4 вес. ч. на 1 вес. ч. исходного материала) в продолжение приблизительно 1 часа.

Таблица I.22

Влияние концентрации и объема раствора едкого натра при омылении ионитов CXB на обменную емкость [69]

Концентрация NaOH, н.	Объем (в мл) раствора NaOH на 1 г исходного полимера	$E'_{\text{Na}, \text{SO}_3\text{H}}$, мг-экв./г
1	40	2.76
1	30	2.64
1	20	2.57
5	40	2.45

Влияние условий омыления на обменную емкость ионитов CXB показано в табл. I.22.

В дальнейшем [68, 69] при омылении ионитов CXB брали 40 вес. ч. 1 н. NaOH на 1 вес. ч. исходного полимера.

Результаты опытов по установлению оптимальных условий сульфирования эмульсионного поливинилхлорида [68, 69] без применения дихлорэтана, а также элементарный состав ионитов см. в табл. I.23—I.25. Опыты проводили в условиях, аналогичных условиям получения ионитов из полиэтилена, и характер

превращений поливинилхлорида был очень схож с превращениями полиэтилена. При комнатной температуре хлорсульфоновая кислота не оказывает сульфирующего действия на поливинилхлорид. Выделение газообразных продуктов при сульфировании поли-

Таблица I.23

Влияние условий сульфирования поливинилхлорида при соотношении компонентов 2 моля хлорсульфоновой кислоты на элементарное звено полимера $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]$ на свойства ионитов CXB [69]

Номера опытов	Условия сульфирования		K_{H}	Обменная емкость, мг-экв./г			Содержание серы, вес. %	
	первая стадия	вторая стадия		$E'_{\text{SO}_3\text{H} + \text{COOH}}$	$E'_{\text{Na}, \text{SO}_3\text{H}}$	E_S	$Q_{S'}$	Q_S
10	72°, 25 мин.	—	1.1	3.91	2.30	2.42	7.36	7.76
11	72°, 20 мин.	72°, 8 час.	1.4	6.83	3.54	3.29	11.33	10.55
12	От 20 до 100°, 1 час	—	1.3	6.51	3.63	3.31	11.62	10.61
13	От 20 до 100°, 1 час	100°, 8 час.	1.3	7.40	2.74	1.91	8.77	6.15

Примечание. В табл. I.23—I.25 одинаковые номера опытов соответствуют одним и тем же образцам.

Таблица I.24

Влияние условий сульфирования поливинилхлорида при различных молярных соотношениях исходных реагентов [хлореулофоновой кислоты и элементарного звена полимера ($-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$)] на свойства ионитов CXB [69]

Номера опытов	Молярное соотношение HCl : звено полимера	Первая стадия сульфирования, час.	K_{II}	Обменная емкость, мг-экв./г			Содержание серы, вес. %		Выход ионита, % от исходного полимера
				$E_{\text{SO}_3\text{H}} + \text{COOH}$	$E'_{\text{N}_3\text{SO}_3\text{H}}$	E_S	$Q_{S'}$	Q_S	
14	1 : 1	0.2	1.1	3.64	1.70	2.01	5.44	6.44	—
11	2 : 1	0.33	1.4	6.83	3.54	3.29	11.33	10.55	72.5
15	3 : 1	0.66	1.6	7.51	3.81	2.66	12.19	8.55	69.0
16	4 : 1	8	1.7	7.50	3.68	2.32	11.78	7.45	68.0
17	5 : 1	26	1.5	7.60	3.40	1.83	10.89	5.93	60.8

Таблица I.25

Элементарный состав ионитов на основе поливинилхлорида [69]

Номера опытов	Содержание элемента, вес. %							
	Q_C	Q_H	Q_S	$Q_{\text{Cl}} [112]$	Q_O (по разности)			
					общее содержание	в составе ионоген-ных групп	не входящий в состав ионоген-ных групп	
10	32.20	2.905	7.760	19.44	37.69	14.51	23.18	
11	31.41	2.278	10.55	4.127	51.93	21.91	30.02	
13	36.13	1.858	6.150	3.997	52.46	23.69	28.77	

винилхлорида начиналось при 72° , и продолжительность первой стадии сульфирования определялась количеством хлорсульфоновой кислоты. Вторая стадия сульфирования заключалась в дальнейшем нагревании нерастворимого продукта при видимом отсутствии жидкой части реакционной смеси. Согласно [114], деструкция поливинилиденхлорида и его сополимеров сопровождается отщеплением соляной кислоты с образованием полиеновых цепей из сопряженных двойных связей, обладающих хромофорными свойствами, чем, в частности, и объясняется появление окраски у подвергнувшихся деструкции полимеров.

Вполне вероятно, что аналогичные процессы протекают и при сульфировании поливинилхлорида, поскольку при этом происходит значительное выделение HCl и образование темноокрашенных продуктов дегидрохлорирования [113].

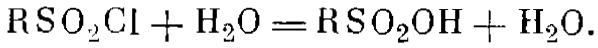
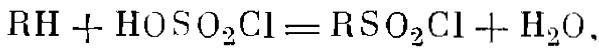
Темная окраска продуктов дегидрохлорирования поливинилхлорида так же связана с возникновением в структуре полимера цепей из сопряженных двойных связей [113]. При этом интересно отметить, что дегидрохлорирование поливинилхлоридной смолы в присутствии хлорсульфоновой кислоты происходит при температурах, примерно на 100° более низких, чем термическая деструкция поливинилхлорида.

За счет насыщения некоторых из возникающих при дегидрохлорировании двойных связей понижается растворимость полимера и образуется трехмерный продукт [115]. Было показано [116], что с повышением температуры нагревания поливинилхлорида наряду с образованием пространственных структур понижается вязкость растворимой фракции полимера.

Таким образом, процессы структурирования полимера происходят одновременно с процессами его деструкции. Последние доказываются, в частности, присутствием углекислого газа в летучих продуктах разложения поливинилхлорида в среде воздуха или кислорода при 190° [117]. Распадом образующихся в промежуточных стадиях реакций перекисных соединений объясняется присутствие карбонильных групп в поливинилхлориде, подвергнувшемся термоокислительной деструкции [118].

При нагревании нерастворимых продуктов сульфирования процесс дегидрохлорирования ионитов СХВ продолжается (табл. I. 25); содержание хлора в образцах 11 и 13 примерно в 5 раз меньше, чем в образце 10. Значительное количество хлора в ионитах СХВ доказывает присутствие в них неизмененных звеньев поливинилхлорида $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]$.

Во всех случаях для получения сульфохлоридов с хорошим выходом требуется большой избыток хлорсульфоновой кислоты. При сравнительно небольшом избытке последней образуется смесь сульфохлоридов и сульфокислот [119]



В условиях синтеза, когда весовое соотношение хлорсульфоновой кислоты и смолы равнялось 4 : 1, также получались продукты, содержащие сульфогруппы наряду с сульфохлоридными группами. О количестве последних можно было судить по содержанию азота в сульфамидах, образующихся при действии аммиака на смолы, не подвергавшиеся омылению и отмытые от избытка минеральных кислот ледяной водой (табл. I. 26).

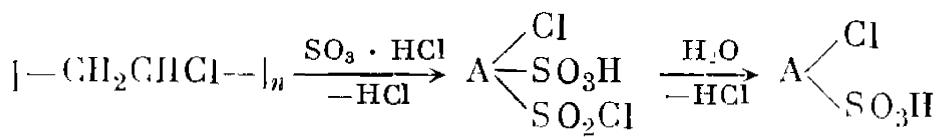
Таким образом, в смолах, не подвергавшихся омылению, около $\frac{1}{2}$ серы присутствует в виде групп SO_2Cl , которые после омыления переходят в сульфогруппы, и процесс образования

Таблица I.26

**Содержание серы (вес. %), входящей
в состав сульфо- и сульфамидных групп
амидированных катионитов CXB**

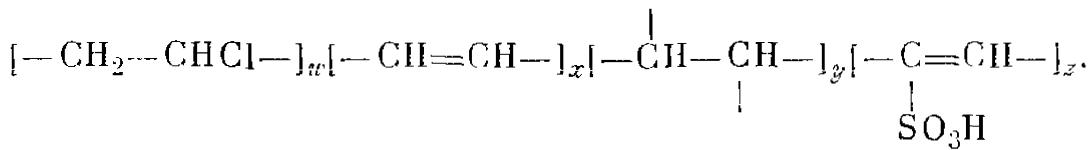
Содержание серы и азота в амидированных сульфо- катионитах		Содержание серы в виде сульфамидных групп, вычисленное по процент- ному содержанию азота
Q_S	Q_N	
12.05	2.86	6.55
11.95	2.99	6.85

катионита CXB в общем виде может быть изображен следующей схемой:



где А — полимерный углеводородный остаток.

Первоначально предполагалось [67], что в общем виде структуру катионита CXB можно изобразить



На основании результатов определения в образцах ионитов CXB серы и хлора было приблизительно подсчитано содержание различных звеньев. Для образцов, содержащих 6.94 и 11.07 вес. % серы, и 29.00 и 15.45 вес. % хлора, на 1 моль звена $[-\text{CH}=\text{CSO}_3\text{H}-]$ приходилось 3.78 и 1.26 молей звена $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]$ и 4.65 и 4.07 молей звена $[-\text{CH}=\text{CH}-]$.

Однако, как было показано более поздними исследованиями (прежде всего румынских ученых), структура алифатических ионитов безусловно более сложна, чем представленная в первой по времени из статей о сульфокислотных ионитах на основе поливинилхлорида [67]. Первыми из сульфокислотных ионитов на основе алифатических полимеров, в которых было установлено содержание карбоксильных групп, были как раз иониты на основе поливинилхлорида [73].

Влияние условий получения ионитов CXB на содержание в них функциональных, в том числе ионогенных, групп показано в табл. I. 23 и I. 24 [69]. Это влияние в общем аналогично тому, которое наблюдалось для ионитов СЭ на основе полиэтилена. Если первоначальное возрастание полной обменной емкости E ионитов CXB происходило за счет увеличения содержания суль-

фогрупп, на что указывает сравнение показателей образцов ионитов 10 и 11, 14 и 11, то более продолжительное или высокотемпературное сульфирование не сопровождалось увеличением содержания группы SO_3H в ионитах (опыты 11 и 12) или приводило к понижению этого содержания (опыты 11 и 15). Повышение полной обменной емкости ионитов CXB при таких условиях сульфирования связано с увеличением в них количества карбоксильных групп, за счет которого полная обменная емкость ионитов указанного типа может увеличиться до 7.6 мг-экв./г.

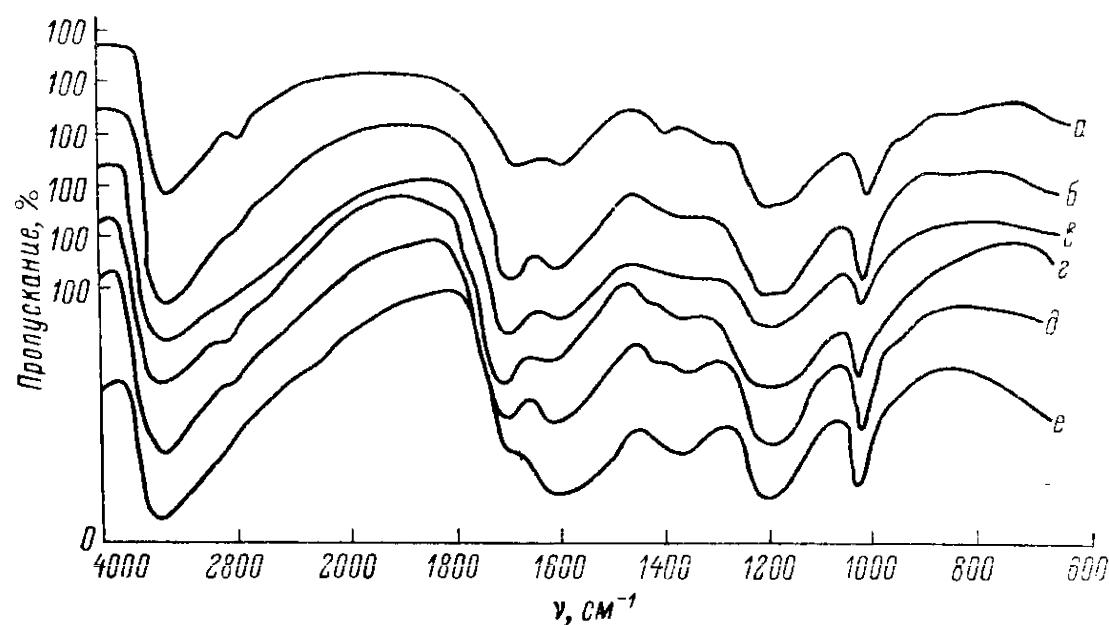


Рис. I.9. Инфракрасные спектры ионитов CXB [69].

Различные условия сульфирования (табл. I.23): *a* — № 10, *b* — № 11, *c* — № 13. Образцы из одной партии ионита: *d* — H-форма, *e* — Na-форма по SO_3H -группам, *f* — Na-форма по SO_3H - и COOH -группам.

Иониты CXB отличаются высоким содержанием кислорода, входящего в состав функциональных, ионогенных и неионогенных групп (табл. I. 25). Большая часть кислорода принадлежит неионогенным группам. Сравнение характеристик образцов 11 и 13 показывает, что полученный при более высоких температурах сульфирования образец 13 содержит почти вдвое меньше серы, чем образец 11, но по содержанию кислорода иониты различаются мало.

Инфракрасные спектры ионитов CXB, полученные для образцов в H- и в Na-формах по SO_3H -группам и в Na-форме по SO_3H - и COOH -группам [69], аналогичны спектрам ионитов на основе полиэтилена (рис. I. 5, стр. 44) и указывают на содержание в ионитах $\text{C}=\text{O}$ - и COO^- -групп. При более жестких условиях сульфирования интенсивность полос $-\text{CH}_2-$ в поливинилхлориде (2920 и 1430 cm^{-1}) уменьшается (рис. I. 9).

Из табл. I.23 и I.24 видно, что в образцах ионитов 11—13, 15—17 содержание серы, условно вычисленной по содержанию

в ионитах сильнокислотных групп, принятых безоговорочно за SO_3H -группы и определенных по способу прямого титрования навески ионита в H-форме раствором NaOH в присутствии избытка NaCl [98], выше общего содержания серы. Возможные причины такого явления для сульфоионитов на основе полиэтилена (впервые обнаруженного для ионитов на основе поливинилхлорида [73]) были указаны ранее (табл. I. 15).

Результаты потенциометрического титрования ионитов СХВ (образец 16) также подтвердили присутствие в них слабокислотных

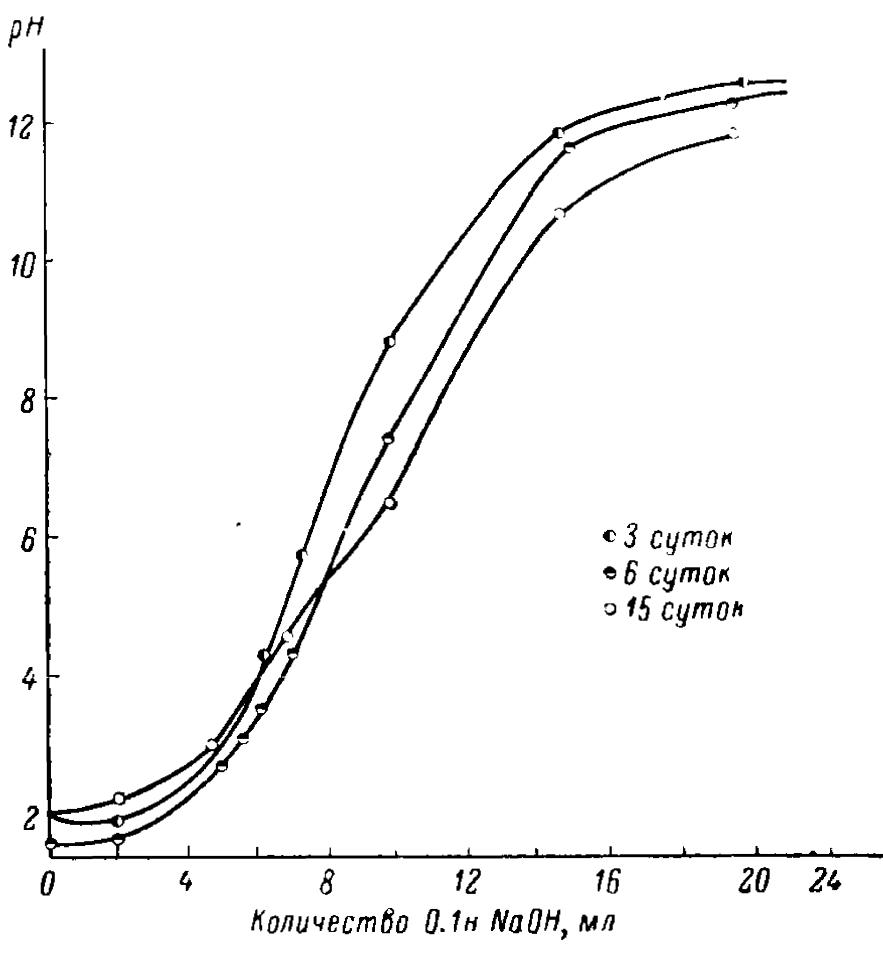


Рис. I.10. Кривые потенциометрического титрования ионитов СХВ (образец № 16, табл. I.4) [69].

групп (рис. I. 10) подобно тому, как эти группы были обнаружены в ионитах СЭ (табл. I. 15) [69], причем в ионите СХВ содержание таких групп было значительно выше, чем в ионите СЭ.

Иониты СХВ обнаружили приблизительно такую же устойчивость к 1 н. HNO_3 при комнатной температуре и продолжительности испытаний 48 час. (табл. I. 17).

Опубликованные в 1963 г. результаты исследований синтеза сульфокислотных ионитов на основе поливинилхлорида [74] близки к результатам исследований [67—69]. Оптимальные условия сульфирования поливинилхлорида были следующие: температура $60—100^\circ$, пятикратный избыток хлорсульфоновой кислоты, время реакции 30 мин. Омыление продукта проводили с помощью

2—10%-го NaOH при 70—90° в продолжение 1 час. Указывается, что в ионите, кроме сульфогрупп, образуются также карбоксильные группы.

Углубленное изучение вопросов синтеза и свойств сульфо-кислотных ионитов на основе поливинилхлорида было проведено в Румынской СР [73, 103—107]. Как было указано, обычный поливинилхлорид, предназначенный для сульфирования, использовался в виде мелкого порошка; катиониты получались в таком же виде. Ионит, однако, может быть синтезирован и в виде зерен, если подвергнуть исходный полимер предварительному набуханию в инертном по отношению к сульфирующему агенту растворителю, например дихлорэтане [102]. Все опыты румынских исследователей были проведены с использованием этого растворителя, причем специально изучалось его влияние на особенности процесса сульфирования полимера.

Иониты на основе поливинилхлорида синтезировали следующим образом [73]. После набухания поливинилхлорида (ПВХ) в смеси хлорсульфоновой кислоты (ХСК) и дихлорэтана (ДХЭ) смесь нагревают на масляной бане до 100°. Реакция начинается при 60—65° смеси и обнаруживается по появлению газообразных продуктов, большая часть которых выделяется за первые 15—20 мин. от начала реакции. В течение этой стадии сульфирования нагревание проводят с обратным холодильником для возвращения в реакционную смесь дихлорэтана. При завершении первой стадии температура быстро поднимается от 60—65 до 83°. На второй стадии реакции температуру бани повышают для удаления летучих продуктов, состоящих главным образом из паров дихлорэтана. Общая продолжительность процесса составляет 60 мин. Катионит измельчают, обрабатывают раствором едкого натра для удаления растворимых продуктов и далее обрабатывают известными способами.

Продолжительность набухания исходного полимера в интервале до 60 мин. при весовом соотношении ПВХ : ДХЭ : ХСК = 1 : 2 : 5 не оказывается существенно на величине $E'_{SO_3H(d)}$ (3.7—3.6 мг-экв./г); $E'_{SOON(d)}$ составляет у образцов, набухавших в течение 15 и 60 мин., 1.17 и 1.37 мг-экв./г.

При изучении влияния весового соотношения ХСК : ПВХ на обменную емкость $E'_{SO_3H(d)}$ и $E'_{SOON(d)}$ при различных весовых соотношениях ДХЭ : ПВХ было найдено, что с увеличением отношения ХСК : ПВХ до 4 : 1 $E'_{SO_3H(d)}$ заметно возрастает, после чего изменяется мало. При этом мало оказывается разбавление реакционной смеси дихлорэтаном. В зависимости от количества ХСК $E'_{SO_3H(d)}$ составляет 2—4.3 мг-экв./г.

С увеличением отношения ХСК : ПВХ возрастают значения $E'_{SOON(d)}$; одновременно увеличение отношения ДХЭ : ПВХ понижает $E'_{SOON(d)}$ (рис. I.11, а). Это происходит в результате воз-

растания интенсивности окисления в присутствии больших количеств хлорсульфоновой кислоты в реакционной смеси. С увеличением количества хлорсульфоновой кислоты и уменьшением количества дихлорэтана содержание хлора в ионитах сильно понижается (рис. I.11, б).

Содержащиеся в работе [73] рисунки даны для «кажущейся» обменной емкости $E'_{\text{SO}_3\text{H}(\text{д})}$. В действительности значение $E''_{\text{SO}_3\text{H}(\text{д})}$ несколько выше $E'_{\text{SO}_3\text{H}(\text{д})}$ за счет содержания в ионитах COOH-групп с пониженными значениями рК.

Проведенные опыты сульфирования поливинилхлорида в при-

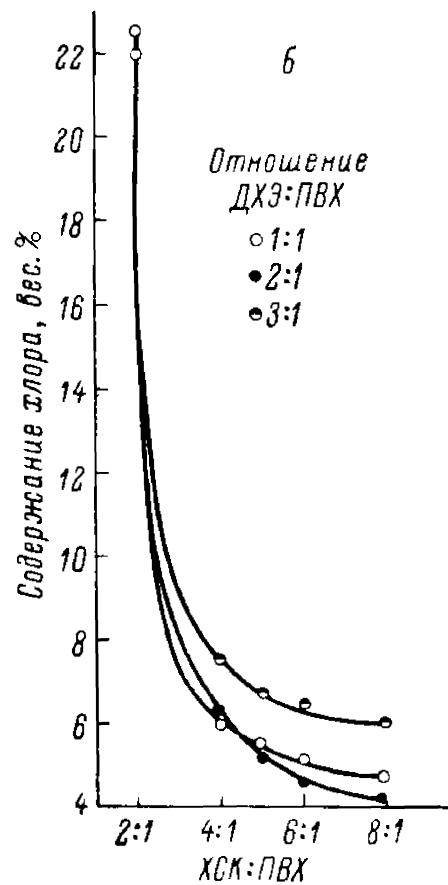
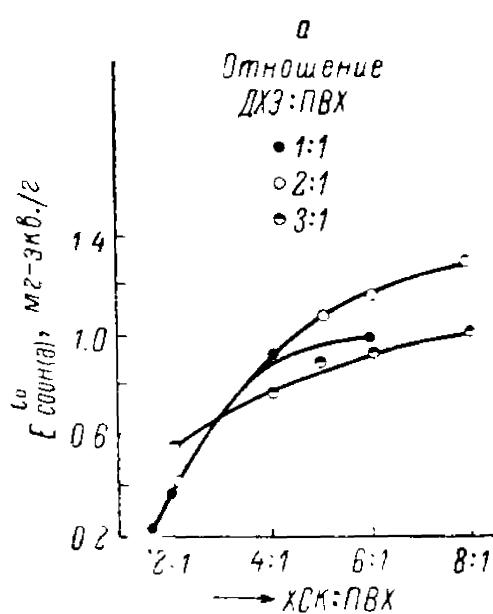


Рис. I.11. Влияние соотношения ХСК : ПВХ и ДХЭ : ПВХ на обменную емкость поливинилхлоридных сульфонополитов [73] (а) и содержание хлора в них (б) [73].

существии дихлорэтана показывают, что роль последнего в процессе синтеза ионитов значительна. Хотя даже существенное разбавление реакционной смеси (ДХЭ : ПВХ = 10 : 1 или даже 50 : 1) не вызывает понижения $E'_{\text{SO}_3\text{H}(\text{д})}$, но, изменяя содержание дихлорэтана в смеси, можно регулировать скорость реакций сульфирования, которая замедляется с увеличением количества дихлорэтана. С другой стороны, с понижением концентрации хлорсульфоновой кислоты за счет добавления инертного к ней растворителя, заметно замедляется окисление полимера, о чем можно судить по снижению содержания COOH-групп. С понижением концентрации хлорсульфоновой кислоты дегидрохлорирование происходит менее интенсивно.

С увеличением продолжительности первой стадии сульфирования значения $E'_{\text{SO}_3\text{H}(\text{д})}$ возрастают почти линейно до времени 60 мин.;

от 60 до 360 мин. рост $E'_{\text{SO}_3\text{H}(\text{д})}^{\text{Ca}}$ незначителен. $E'_{\text{COOH}(\text{д})}^{\text{Ca}}$, по-видимому, за весь указанный период времени мало изменяется (рис. I.12, а). Содержание хлора в продукте сульфирования понижается, но особенно резкое падение (от 56.70 до 5.79 вес.%) наблюдалось за первые 15 мин. сульфирования. Увеличение продолжительности второй стадии сульфирования до 180 мин. сопровождается увеличением $E'_{\text{SO}_3\text{H}(\text{д})}^{\text{Ca}}$; дальнейшее нагревание продукта от 180 до 360 мин. вызывает понижение $E'_{\text{SO}_3\text{H}(\text{д})}^{\text{Ca}}. E'_{\text{COOH}(\text{д})}^{\text{Ca}}$ воз-

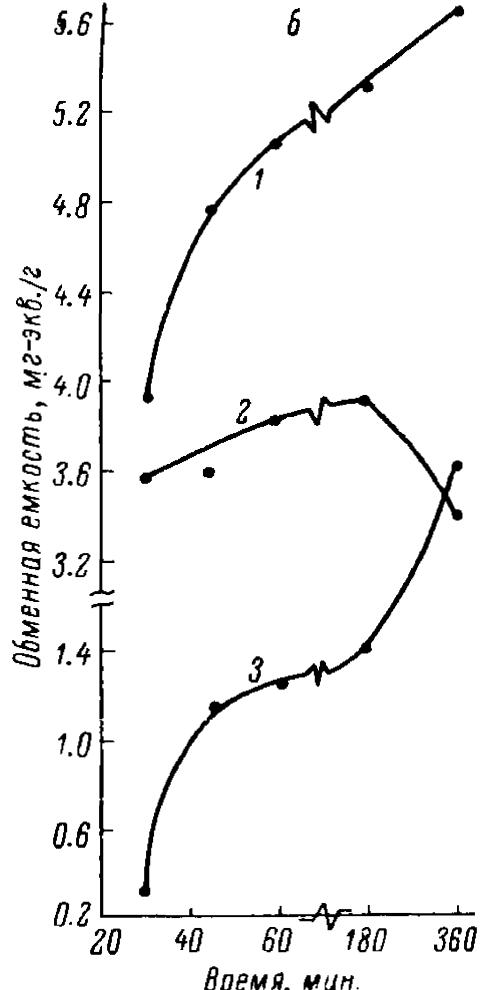
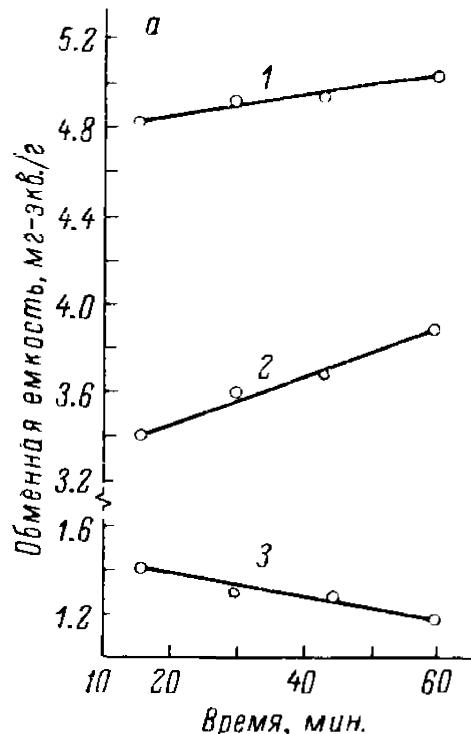


Рис. I.12. Изменение $E'_{\text{SO}_3\text{H}+\text{COOH}(\text{д})}^{\text{Ca}}$ (1), $E'_{\text{HSO}_3(\text{д})}^{\text{Ca}}$ (2) и $E'_{\text{COOH}(\text{д})}^{\text{Ca}}$ (3) поливинилхлоридных сульфоионитов от времени сульфирования [73].

а — первая стадия, б — вторая стадия.
Отношение ХСК : ДХЭ : ПВХ = 5 : 2 : 1.

растает значительно (для избранных авторами условий опыта от 0.35 при 30 мин. до 2.23 мг-экв./г при 360 мин. нагревания) (рис. I.12, б).

По данным авторов [73], гидролитическое отщепление сульфогрупп наблюдается в небольшой степени при нагревании ионитов при температурах выше 70° с 10%-м NaOH. Авторы считают, что обработка ионитов растворами щелочей (взамен воды) нужна не столько для омыления SO_2Cl -групп, сколько для удаления из ионитов (в особенности полученных из суспензионного полимера) растворимых продуктов.

Во всех указанных выше опытах [73] изменение обменной емкости, в действительности отвечающей содержанию в ионитах

SO_3H - и COOH -группы $E_{\text{SO}_3\text{H}(\text{д})}^{\text{Ca}}$ и $E_{\text{COOH}(\text{д})}^{\text{Ca}}$, происходит соответственно изменениям «псевдосульфоновой» емкости $E_{\text{SO}_3\text{H}(\text{д})}^{\text{Ca}}$ и «псевдокарбоксильной» $E_{\text{COOH}(\text{д})}^{\text{Ca}}$. О возможных причинах присутствия в алифатических сульфоионитах карбоксильных групп с пониженными значениями pK было упомянуто в разделе об ионитах на основе полиэтилена.

Авторы [104] изучали выделение газообразных продуктов (HCl и SO_2) в процессе сульфирования поливинилхлорида хлорсульфоновой кислотой. Установлено, что количество образующихся хлористого водорода и двуокиси серы и скорость их выделения увеличиваются с повышением соотношения ХСК : ПВХ. Так, при соотношении ХСК : ПВХ = 2 : 1, 4 : 1 и 8 : 1 образуется 1, 1.15 и 1.68 молей HCl и 0.20, 0.35 и 0.45 молей SO_2 на 1 моль исходного поливинилхлорида. С повышением концентрации хлорсульфоновой кислоты в реакционной смеси, т. е. с понижением количества дихлорэтана, скорость выделения хлористого водорода и двуокиси серы возрастает. За первые 5—15 мин. реакции скорость выделения газообразных продуктов особенно велика. При больших концентрациях хлорсульфоновой кислоты скорость выделения хлористого водорода превышает скорость выделения двуокиси серы. При концентрации хлорсульфоновой кислоты

$\frac{\text{ХСК}}{\text{ХСК} + \text{ДХЭ}}$ меньше 30 вес.% с большей скоростью образуется двуокись серы. Найдено, что в присутствии хлорсульфоновой кислоты дегидрохлорирование поливинилхлорида происходит со значительно большей скоростью, чем в присутствии серной кислоты или при нагревании в отсутствие сульфирующих агентов. Полученные авторами [14] кинетические данные показывают, что образование хлористого водорода и двуокиси серы происходит по реакции первого порядка. Опыты потенциометрического титрования ионитов на основе поливинилхлорида [105] подтвердили наличие в них карбоксиль (определенных ранее другими методами), и в частности COOH -групп, с повышенными константами ионизации, обнаруживающих при ионном обмене поведение «псевдосульфогрупп».

Авторы [105] провели обстоятельное изучение химической устойчивости ионитов при нагревании их в запаянных трубках с растворами H_2SO_4 , NaOH и H_2O_2 . По результатам испытаний, проведенных другими исследователями, иониты СХВ обладают удовлетворительной устойчивостью при кратковременном (20 мин.) действии на них 0.1 н. NaOH и HNO_3 при нагревании на водянной бане [67] или длительном (48 час.) действии 1 н. HNO_3 при комнатной температуре [69].

В рассматриваемом случае испытания химической стойкости ионитов на основе поливинилхлорида проводились авторами [105] в значительно более жестких условиях. Для сравнения в тех же

условиях проводились испытания монофункционального сульфостирольного ионита амберлит IR-120. Иониты на основе поливинилхлорида обнаружили достаточную устойчивость при нагревании в запаянных трубках с 5 н. H_2SO_4 при 100° в течение 0.5—15 час. При нагревании в тех же условиях с 5 н. NaOH ионит типа CXB обнаружил значительно меньшую устойчивость, чем амберлит IR-120, что было установлено главным образом по степени окисления фильтрата раствором перманганата калия.

Очень большую деструкцию претерпел ионит на основе поливинилхлорида при действии на него 10%-й H_2O_2 при комнатной температуре: через 48 час. произошло разложение ионита на 50%, а через 100 час. он полностью перешел в раствор. При испытании в тех же условиях и в течение большего промежутка времени амберлит IR-120 почти не изменился.

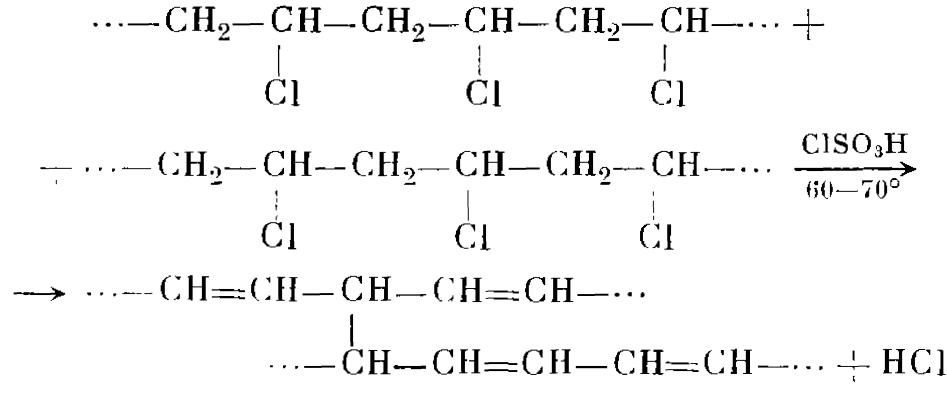
Характер превращений ионитов CXB и амберлита IR-120 при их нагревании в запаянных трубках с водой при 180° был различен. В первые 6 час. нагревания полная обменная емкость ионитов CXB резко понижалась (от 4.56 до 1.43 мг-экв./г) и затем при нагревании до 36 час. изменялась мало. Обменная емкость амберлита IR-120 понижалась постепенно, но после 36 час. нагревания оказалась почти равной нулю. В отличие от амберлита IR-120 при нагревании ионита CXB в трубке с водой происходило образование сероводорода и выделение коллоидальной серы, что, по мнению авторов, свидетельствует о присутствии функциональных групп, обладающих восстановительными свойствами, в структуре полиенсульфокислотных ионитов типа CXB.

Испытания устойчивости ионитов при нагревании их на воздухе при 180° показали, что за первые 6 час. обменная емкость по сильнокислотным группам $E_{SO_3H(d)}^{Ca}$ уменьшается приблизительно втрое, после чего сохраняется постоянной. Обменная емкость по слабокислотным группам после перехода через минимум спустя 6 час. начинает непрерывно возрастать по мере дальнейшего нагревания, что, очевидно, связано с окислением ионита.

Обстоятельное изучение условий синтеза и свойств сульфонитов на основе поливинилхлорида [73, 103—105] позволило авторам исследований высказать предположения об основных структурных звеньях ионитов этого типа и возможном их содержании в ионитах в зависимости от условий синтеза [106]. Предварительно были сопоставлены данные авторов и литературные, из которых можно было сделать заключение о характере реакций, приводящих к образованию ионитов (дегидрохлорирование, сульфирование, окисление без разрыва и с разрывом цепи, сшивание).

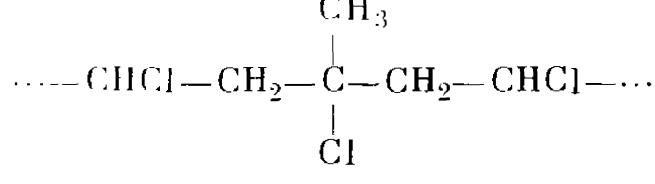
Авторы считают, что дегидрохлорирование поливинилхлорида при действии хлорсульфоновой кислоты осуществляется по той же схеме, что и при нагревании полимера в отсутствие хлорсульфоновой кислоты, однако в первом случае реакция проходит при значительно более низких температурах ($60—70^\circ$). Образова-

ние нерастворимого продукта наблюдалось уже с самого начала реакции при снижении содержания хлора в полимере до 53 вес. %. Это служит указанием, что процессам внутримолекулярного отщепления хлористого водорода сопутствует межмолекулярное дегидрохлорирование и что дальнейшему дегидрохлорированию подвергается нерастворимый полимер



Дегидрохлорирование поливинилхлорида в присутствии хлорсульфоновой кислоты совершается, по всей вероятности, аналогично процессу термического разложения полимера, не сопровождающемуся разрывом главных цепей макромолекул.

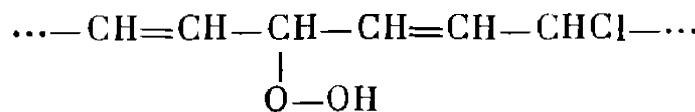
Возможной причиной начала дегидрохлорирования полимера является присутствие в нем сравнительно легко отщепляющихся атомов галогена, связанных с третичными углеродными атомами [120]:



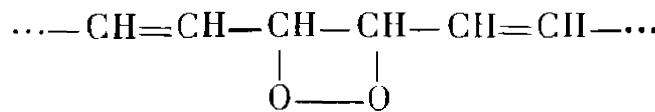
Атомы хлора, находящиеся в α -положении к образовавшимся двойным связям, становятся более подвижными; понижается энергия активации дальнейшего процесса дегидрохлорирования полимера, сопровождающегося образованием сопряженных двойных связей, присутствием которых объясняется темная окраска полимера [114]. Хромофорный эффект проявляется при отщеплении от поливинилхлорида 0.2% HCl [121]. Не исключено также, что начало дегидрохлорирования поливинилхлорида связано с присутствием в нем следов инициатора, применявшегося при полимеризации [122].

Переходя к вопросу о механизме реакций окисления, происходящих при действии хлорсульфоновой кислоты на поливинилхлорид, авторы [106] указывают, что в присутствии хлорсульфоновой кислоты реакции дегидрохлорирования происходят уже при невысоких температурах и отличаются большой скоростью и интенсивностью. Количество образующегося сернистого ангидрида и содержание в ионите карбоксильных групп возрастают с повышением концентраций хлорсульфоновой кислоты в реакционной смеси.

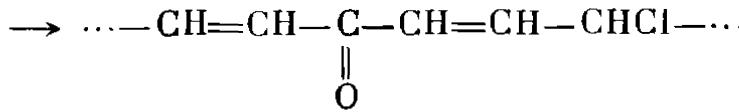
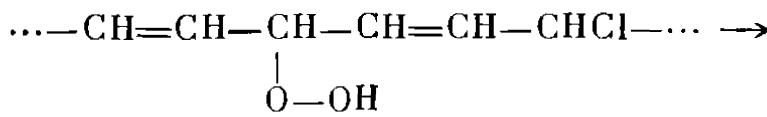
Гидроперекисные



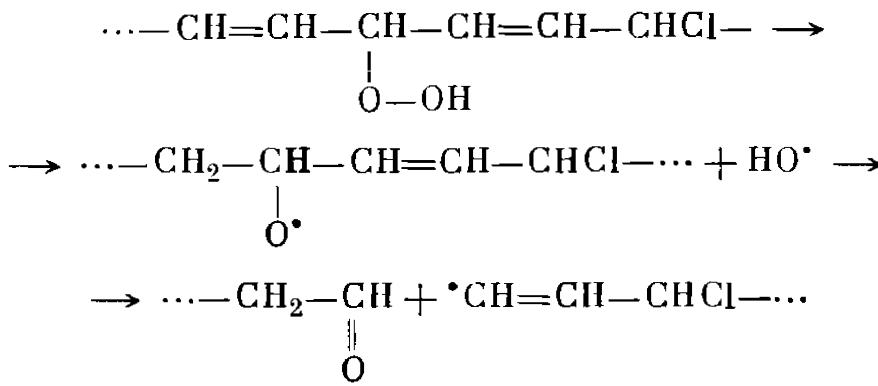
и перекисные группы



возникают на первых стадиях окисления и в дальнейшем участвуют в образовании карбонильных групп, например кетонных, за счет дегидратации гидроперекисных групп без разрыва главной цепи



или альдегидных — при разрыве цепи



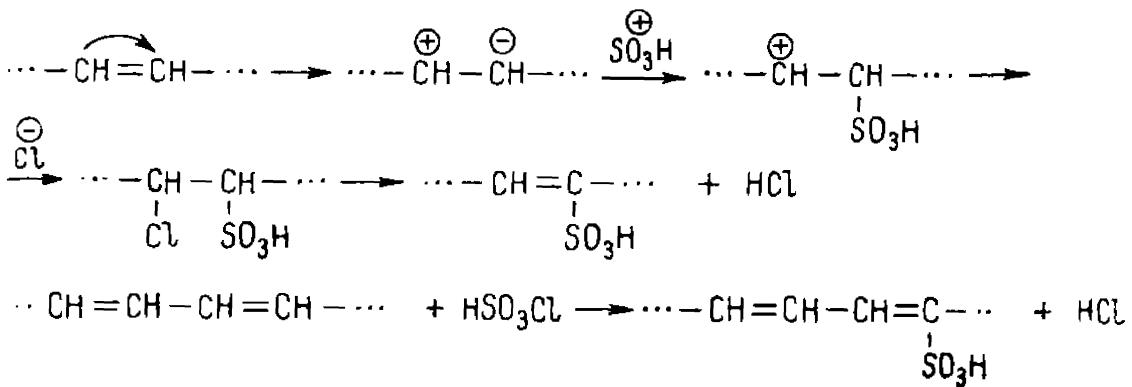
При окислении альдегидных групп образуются карбоксили.

Одной из причин присутствия в ионитах на основе поливинилхлорида «сильнокислотных» карбоксильных групп авторы [106] считают взаимное влияние некоторых из карбоксильных групп, расположенных в цис-положении друг к другу. Главную причину повышения констант ионизации некоторых карбоксилов авторы усматривают в проявлении —С-эффекта SO_3H -групп.

Выше указывалось, что в данном случае проявление эффекта сопряжения является сомнительным, так как взаимодействие сульфогруппы с заместителями носит скорее характер индукции, а не сопряжения [82, стр. 121, 123]. Реакции сшивания с образованием нерастворимых соединений, как уже отмечалось, происходят в самые первые минуты взаимодействия поливинилхлорида с хлорсульфоновой кислотой за счет межмолекулярного дегидрохлорирования. Реакции разрыва цепей и последующая рекомбинация полимерных радикалов с активными центрами

в середине цепи, приводящая к образованию разветвленных и сшитых структур, по-видимому, происходит на более отдаленных стадиях окисления и преимущественно уже после возникновения полиенового скелета.

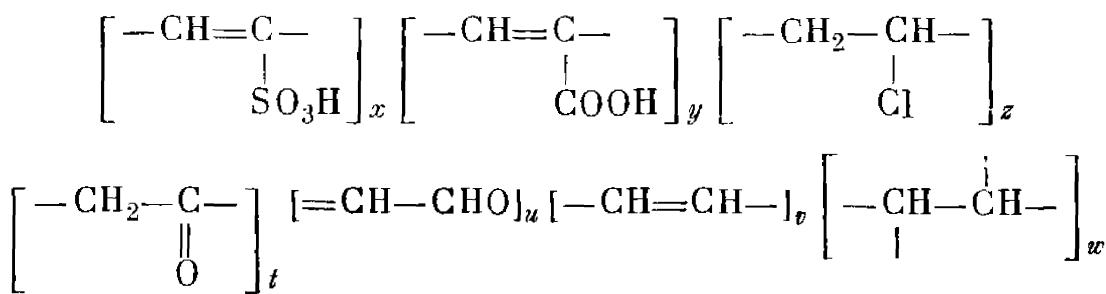
Предполагается [106], что сульфирование поливинилхлорида может совершаться различными путями, а именно по схемам



Известно, что полимеры алифатического ряда с сопряженными двойными связями проявляют себя в различных реакциях как ароматические системы; в частности, они легко сульфируются крепкой серной кислотой [124].

Отмечается [106], что различные реакции, наблюдающиеся при действии хлорсульфоновой кислоты на поливинилхлорид (дегидрирование, окисление, деструкция, спшивание) имеют свободно-радикальный механизм. Это доказывается, например, тем, что при проведении реакции между поливинилхлоридом и хлорсульфоновой кислотой в 3%-м растворе поливинилхлорида в дихлорэтане при $40-50^\circ$ образование геля происходит через несколько десятков часов, в то время как под действием ультрафиолетового света гель образуется уже через несколько часов.

Исходя из полученных экспериментальных данных, авторы [106] пришли к выводу, что структура полисульфоионитов на основе поливинилхлорида с достаточным приближением может быть выражена следующими звеньями:



где x , y , z и т. д. обозначает число структурных звеньев на 100 звеньев (мол. %), а также служат для условного обозначения звеньев.

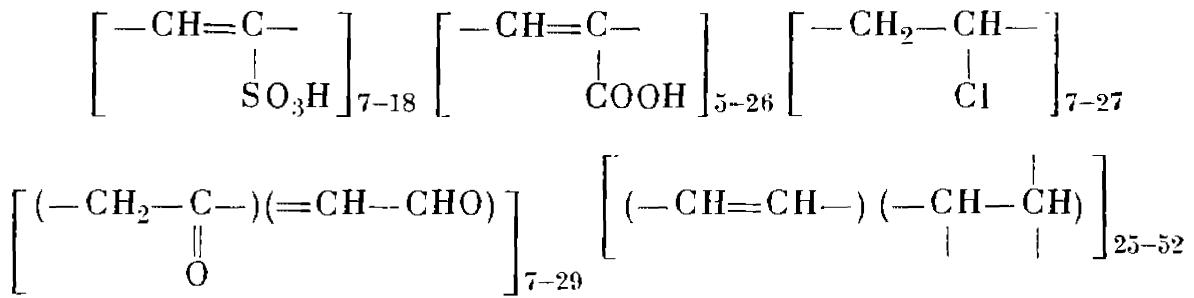
Число звеньев рассчитывали: x — по содержанию серы в ионитах, поскольку предполагается, что вся содержащаяся в ионитах сера входит в состав SO_3H -групп, y — по обменной емкости, отве-

чающей действительному содержанию COOH-групп (т. е. по значению ($E_{\text{COOH(d)}}^{\text{Ca}} = E_{\text{SO}_3\text{H+COOH(d)}}^{\text{Ca}} - E_{\text{SO}_3\text{H(d)}}^{\text{Ca}}$); z — по содержанию хлора; $t + u$ — по содержанию кислорода, входящего в состав альдегидных и кетонных групп, предполагая, очевидно, что сюда относится весь кислород за вычетом принадлежащего ионогенным группам; $v + w$ — по разности.

Расчеты числа структурных звеньев в ионитах (а также периодичности звеньев, обменной емкости и элементарного состава) были произведены авторами по разработанной ими методике (стр. 231), впервые примененной ими же к ионитам на основе продуктов сульфирования фенолформальдегидных новолаков (стр. 233). Предложенный румынскими учеными метод был взят за основу при расчете числа структурных единиц и элементарного состава различных сульфофенолформальдегидных ионитов.

Расчетные уравнения и пример применения указанного метода приведены на стр. 233. Подобные же уравнения были использованы для расчета числа структурных звеньев и элементарного состава ионитов на основе поливинилхлорида.

Зависимость числа структурных звеньев ионитов рассматриваемого типа и их элементарного состава от количества хлорсульфоновой кислоты показаны в табл. I. 27. Найдено, что в зависимости от условий синтеза (количества ClSO_3H , температуры и продолжительности нагревания и т. д.) число структурных звеньев в ионитах изменяется в следующих пределах:



Авторы отмечают [106], что действительная структура ионитов более сложна, чем можно представить на основании указанных звеньев, и вследствие многочисленных возможностей распределения звеньев в макромолекулах катиониты обладают значительной химической неоднородностью. Иониты на основе поливинилхлорида имеют очень разветвленную структуру. В связи с этим обращается внимание [107] на особенности поведения полиенсульфокислотных ионитов при действии на них растворов кислот и оснований. Эти особенности состоят в том, что значительное понижение полной обменной емкости ионитов (преимущественно за счет $E_{\text{COOH(d)}}^{\text{Ca}}$), а также их веса происходит за первые 30 мин. нагревания с растворами серной кислоты или едкого калия, а при дальнейшем нагревании понижение обменной емкости

Зависимость числа структурных звеньев полиенсульфонитов (на основе поливинилхлорида) и их элементарного состава от количества хлорсульфоновой кислоты [106, 107]

Весовое соотношение ПВХ : ДХК : ХСК	Число структурных звеньев, моль. %						Содержание, вес. %							
						Q _S	Q _C		Q _H		Q _{Cl}		Q _O (по разности)	
	x	y	z	t + u	v + w		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
1 : 2 : 2	7.55	5.70	27.00	7.14	52.60	5.29	54.42	54.52	5.42	4.79	21.03	21.02	14.43	14.38
1 : 2 : 4	12.26	15.23	9.62	28.90	33.98	7.73	51.06	51.40	4.13	3.84	6.75	6.73	29.52	30.30
1 : 2 : 5	14.71	18.49	8.49	27.76	30.77	8.80	48.92	49.35	4.23	3.80	5.63	5.67	32.42	32.38
1 : 2 : 6	16.60	22.81	7.44	25.73	29.90	9.26	48.03	48.40	4.13	3.76	4.74	4.75	33.85	33.83
1 : 2 : 8	18.07	26.42	7.41	23.65	24.74	9.85	46.26	46.29	3.97	3.94	4.99	4.30	35.64	35.62

почти незаметно. Предполагается, что в присутствии H^+ и OH^- -ионов или кислорода, а также в результате термических воздействий большая часть коротких боковых цепей, содержащих наряду с кетонными группами карбоксильные, отщепляется. Известно [125, стр. 413], что подобный гидролиз в присутствии кислот или оснований происходит по месту двойной связи, находящейся в α - и β -положении к кетонной группе.

Авторы [107] указывают, что в случае если бы распределение кетонных групп на протяжении всех цепей макромолекуларного скелета было равномерным, то в результате гидролиза должно было наблюдаться пропорциональное понижение содержания COOH - и SO_3H -групп, что не подтверждается экспериментом. Содержание серы в полиенсульфоионитах после указанной обработки понижается лишь незначительно.

Отмечается также особенность поведения ионитов на основе поливинилхлорида при нагревании их в воде в запаянных трубках при 180° , выражаяющаяся в том, что длительное нагревание сопровождается образованием сероводорода и серы. Авторы объясняют это явление взаимодействием образующегося при десульфировании сернистого ангидрида с альдегидными группами ионита, а также с окисью углерода, образующейся при разложении звеньев макромолекул, содержащих кетонные группы.

Румынским ученым принадлежит заслуга самого многстороннего и углубленного изучения сульфокислотных ионитов на основе алифатических полимеров [73, 103—107]. Объем монографии не позволяет более подробно представить указанные исследования, и поэтому значительная часть проведенных работ осталась не освещенной. Заслуги исследователей выходят за рамки поставленной ими задачи, так как они провели первое по времени обстоятельное исследование химической устойчивости поливинилхлорида к сульфирующим агентам.

В том, что такие исследования раньше не проводились, можно убедиться, например, по материалам последней монографии, относящейся к сульфированию органических соединений и охватывающей литературу, опубликованную вплоть до середины 1964 г. [79]. Авторы [73, 103—107] предполагают (в чем они, возможно, и правы), что указанные процессы протекают главным образом по схемам, предложенным различными исследователями для объяснения химических превращений поливинилхлорида при действии на него окислителей (например, кислорода воздуха) при повышенных температурах. Авторы ставили перед собой более узкую, но в то же время и сложную задачу синтеза и изучения свойств сульфокислотных ионитов на основе поливинилхлорида.

Заключения, к которым они пришли [79], представляют значительную ценность, хотя с некоторыми из них, как нам кажется, правильнее было бы не полностью согласиться, а признать их дискуссионными или недостаточно подтвержденными экспери-

ментально. Сюда, например, относится интересный и важный вопрос о причинах единовременного понижения обменной емкости ионитов по COOH-группам в результате кислотного или щелочного гидролиза. По нашему мнению, высказанные также авторами суждения об отсутствии в синтезированных ими ионитах неионогенных функциональных групп, содержащих серу, нуждаются в дополнительных подтверждениях. Авторы [73, 103—107] убедительно показали целесообразность применения дихлорэтана в процессе синтеза ионитов. Возможно, что при изучении влияния условий получения ионитов на их свойства представляла бы интерес постановка опытов синтеза в присутствии и отсутствии дихлорэтана. Очевидно, что участие последнего в реакциях, приводящих к получению ионитов, не ограничивается только ролью инертного разбавителя.

Сульфокислотные иониты на основе поливинилхлорида обладают сложной, как справедливо отмечают авторы [106], неоднородной и трудной для изучения структурой. Первоначально предложенная структура ионитов СХВ [67] далеко не исчерпывает многообразия содержащихся в ионите звеньев и отличается от структуры, предложенной в работе [106], отсутствием звеньев y , t и u . Представленные на стр. 73 структурные звенья, по всей вероятности, в значительной степени отвечают действительным структурным звеньям ионитов на основе поливинилхлорида, хотя, как справедливо отмечают авторы [106], эта структура также может быть признана «с известным приближением».

Следует отметить, что результаты проведенных [106, 107] расчетов элементарного состава ионитов в соответствии с числом структурных звеньев достаточно близки к данным элементарного анализа ионитов (табл. I. 27). Несомненно, что доводы, приведенные авторами в пользу указанных ими основных структурных звеньев, являются убедительными.

Указанные структурные звенья в значительно большей степени подтверждены экспериментальным материалом, чем некоторые из предложенных этими же авторами звеньев ионитов на основе продуктов сульфирования фенолформальдегидных новолаков. Следует все же учесть, что в зависимости от условий синтеза могут не только меняться соотношения приведенных звеньев в ионите, но также появляться новые звенья. Так, известно, что в продуктах реакции поливинилхлорида после нагревания на воздухе при 185° , кроме веществ полиеновой структуры, присутствуют также многоядерные ароматические соединения [126]. Установлено также присутствие в окисленном поливинилхлориде гидроксильных групп [127]. Если в цепи возникают енольные группировки, в особенности если их двойные связи сопряжены с карбонильными группами, то степень ионизации гидроксидов может очень сильно увеличиваться. В таком случае можно ожидать появления в ионитах рассматриваемого типа

также слабокислотных ионогенных групп, значения рК которых могут быть ниже, чем у фенольных гидроксилов [125, стр. 207]. Приведенные в статье [105] кривые потенциометрического титрования не указывают на присутствие в ионитах таких «активных» спиртовых гидроксилов, но возможность возникновения их при некоторых условиях реакции, очевидно, следует иметь в виду. В этом случае способ определения обменной емкости в динамических условиях (с применением $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ [105]) может оказаться непригодным для определения полной обменной емкости $E_{\text{SO}_3\text{H}^+ \text{COON}(\text{д})}^{\text{Ca}}$.

Как уже было упомянуто, работы [73, 103—107] имеют значение не только для изучения ионитов на основе поливинилхлорида, но также для изучения всех сульфокислотных ионитов на основе алифатических полимеров. Именно поэтому в монографии этим работам отведено много места.

Представляет несомненный интерес сообщение о возможности получения катионита путем сульфохлорирования поливинилхлорида в виде гранул сферической формы в присутствии сульфата натрия [128]. Указано, что добавление сульфата натрия вызывает замедление скорости сульфохлорирования, ингибиование реакций окисления сульфогруппы, дегидрохлорирования и окислительной деструкции полимера. В процессе сульфохлорирования сшивания не происходит. Продолжительность реакции 30 мин. Отсутствие подробностей в описании способа не позволяет высказать о нем окончательного суждения.

Как было указано, по сравнению с полиэтиленом меньше известно о применении поливинилхлорида для получения ионообменных мембран.

Было предложено [129] использовать сульфирированный поливинилхлорид для получения гетерогенных мембран при содержании 63% ионита от веса мембранны. В качестве связующего применяли смесь поливинилхлорида (60% от веса связующего) и хлоропренового каучука. Содержание пластификатора (диоктилфталат) составляло 80% от веса поливинилхлорида. Время вальцевания составляло 10 мин. при температуре валков 120°. Поверхностное электрическое сопротивление мембраны при толщине ее 0.3 мм составляет 6—8 $\text{ом}\cdot\text{см}^2$ в 0.5 н. NaCl .

Предложено получать гомогенные ионитные мембранны путем сульфирирования поливинилхлорида или его сополимеров с винилиденгалогенидами, пластифицированных с помощью полного эфира фталевой или себациновой кислоты и н-нонилового спирта [130] или алкилароматическими эфирами фосфорной кислоты [131]. Сульфирирование проводят с помощью хлорсульфоновой кислоты, смеси ее с серной кислотой или хлористого сульфурила. Так, например, лист полимера, содержащего пластификатор, толщиной 0.13 мм, обрабатывают хлорсульфоновой кислотой при 20° 24 часа [130] или при 60—80° в течение 10—80 мин. [131]. После вы-

держки на воздухе мембранны промывают водой, 2н. NaOH и затем опять водой [130] или метанолом и водой [131].

Изучалась возможность получения ионитной мембраны сульфированием пленки из поливинилиденфторида [132]. В инфракрасном спектре мембранны были найдены полосы поглощения, характерные для карбонильной группы и C=C связи.

Примеры получения сульфоионитов на основе поливинилхлорида по реакции Штреккера (взаимодействием алкилгалогенидов с сульфитами) чрезвычайно малочисленны. Так, на поливинилхлорид, суспендированный в воде, действуют водным раствором сульфита аммония при кипячении в течение 72 часов [133]. Указывается, что степень сульфирования относительно мала, поскольку в реакцию вступают в основном первичные хлориды.

Предлагалось действовать водным раствором сульфита натрия на волокно из поливинилхлорида, из сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида, винилхлорида и акрилонитрила [134]. Найдено, что сульфирование протекает с большим трудом и только второй из сополимеров после предварительного омыления нитрильных групп с образованием COOH-групп сульфировался с большей легкостью при 150°. Катионообменная емкость полученного материала достигала 3.5—4.5 мг-экв./г (очевидно, по тем и другим ионогенным группам).

Иониты на основе поливинилового спирта

Первые работы по применению поливинилового спирта в качестве исходного материала для получения ионообменных сорбентов, в том числе сульфокислотных, относились к 50-м годам и были настолько немногочисленны, что в специальных монографиях по поливиниловому спирту [135, стр. 733] и по синтезу ионообменных сорбентов [42, стр. 377] им уделялось весьма скромное место. Еще более малочисленны были работы по получению сульфоионитов из поливинилацетата, о которых будет упомянуто в настоящем разделе, поскольку при действии серной кислоты на поливинилацетат происходит его омыление с образованием поливинилового спирта (и с частичной эфиризацией гидроксильных групп) [136, стр. 219].

Ионообменные смолы можно получить также из мономера винилацетата [137], причем серная кислота является одновременно полимеризующим, эфиризующим и сульфирующим средством. Винилацетат обрабатывают концентрированной серной кислотой сначала при 0°, а затем при нагревании на водяной бане. Полученный продукт после измельчения нагревают еще 2 часа при 100° с серной кислотой. По рецептуре [67] сульфирование поливинилацетата производили хлорсульфоновой кислотой (4—8 вес. ч. на 1 вес. ч. полимера) при нагревании до 100—110°. Реакции суль-

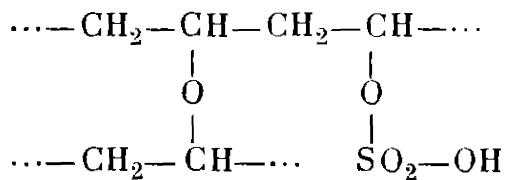
фирования различных винильных полимеров (поливинилацетата, поливинилхлорида и полиэтилена) протекали весьма сходным образом. Выделение газообразных продуктов при сульфировании завершалось образованием нерастворимых сульфосмол, характеризующихся обменной емкостью $E_{SO_3H}^{Na} \approx 2-4$ мг-экв./г и невысокими значениями K_a (1.3-1.6). Омыление продуктов сульфирования проводили при помощи 10%-го раствора KOH в колбе с обратным холодильником при нагревании на водяной бане в продолжение 1 часа.

При сульфировании поливинилацетата происходило выделение уксусной кислоты, подобно тому как при сульфировании поливинилхлорида выделяется хлористый водород. Полученные из поливинилацетата иониты, как и исходные полимеры, представляют собой порошкообразные материалы. Темная окраска ионитов, как и на основе полиэтилена (СЭ) и поливинилхлорида (СХВ), по-видимому, связана с образованием в процессе сульфирования поливинилацетата полиеновых цепей из сопряженных двойных связей.

Сульфирование сополимера винилхлорида (83.5 вес.%) и винилацетата происходит в сходных с описанными условиях, и полученные иониты обладают примерно одинаковыми свойствами.

Приведенные описания опытов синтеза сульфокислотных ионитов на основе полиэтилена, поливинилхлорида, поливинилацетата говорят о большом сходстве механизма сульфирования указанных полимеров и свойств получаемых полиенсульфокислотных ионитов. Имеются основания полагать, что сделанное заключение получит дальнейшее подтверждение при исследовании ряда других соединений из числа винильных полимеров и их сульфопроизводных.

Для синтеза ионитов из поливинилового спирта или из поливинилацетата предлагают сульфировать указанные полимеры (или их смеси) последовательно 90%-й H_2SO_4 при комнатной температуре 10 час., а затем после получения нерастворимого продукта 30%-м олеумом при 100° 1 час [138, 139]. Предполагается, что полученные таким путем иониты содержат звенья кислого сернокислого эфира винилового спирта; структура ионитов может быть выражена формулой [42, стр. 377]



При изучении возможности получения сульфокислотных ионитов из различных винильных полимеров [67] найдено, что по сравнению с полиэтиленом, поливинилхлоридом и даже с поливинил-

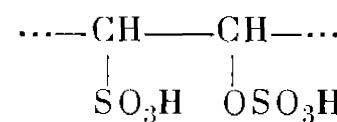
ацетатом поведение поливинилового спирта при сульфировании весьма своеобразно. В опытах сульфирования поливинилового спирта концентрированной серной кислотой (1.25 моля H_2SO_4 на элементарное звено поливинилового спирта) после осторожного прибавления полимера к сульфирующему агенту температура содержащегося реакционного сосуда самопроизвольно поднималась до $60-70^\circ$. При продолжении нагревания до $87-90^\circ$ образовавшаяся kleевидная масса превращалась в твердый пористый продукт, причем одновременно происходило выделение воды. Полученные таким образом иониты измельчали, отмывали водой и высушивали при комнатной температуре. Иониты обладали низкой набухаемостью ($1.1-1.25$), но высокой обменной емкостью ($E_{SO_3H}^{Na}$) (около 6 мг-экв./г). Значения $E_{SO_3H}^{Na}$ материала после высушивания при 110° значительно понижались (до $1.5-2$ мг-экв./г).

Подобные явления наблюдали при использовании в качестве сульфирующих агентов олеума и хлорсульфоновой кислоты. После непродолжительного нагревания нерастворимого продукта до $140-160^\circ$ значения $E_{SO_3H}^{Na}$ еще более снижались (до $1.0-1.2$ мг-экв./г). Понижение обменной емкости ионитов наблюдали также после регенерации соляной кислотой Na -формы ионита.

Очевидно, первоначальные высокие значения обменной емкости ионитов на основе поливинилового спирта следует объяснить присутствием в них неустойчивых к нагреванию и гидролитическим воздействиям сернокислотных эфирных групп.

В дальнейших опытах [67] продукты сульфирования поливинилового спирта для омыления сложных эфиров после измельчения нагревали на водяной бане с 5%-м раствором щелочи с последующей регенерацией и промывкой полученных ионитов. Устойчивые значения $E_{SO_3H}^{Na} = 1.0-1.2$ мг-экв./г несомненно отвечают содержанию в ионитах сульфогрупп, присоединенных к углеродному полимерному скелету не с помощью кислородных эфирных связей, а непосредственно $C-S$ -связями. Темная окраска ионитов, как и в других, рассмотренных ранее случаях, очевидно, объясняется присутствием в полимерах полиеновых цепей.

Сульфокислотные иониты, обладающие высокой обменной емкостью, были получены при действии серного ангидрида на поливиниловый спирт [55] в условиях, благоприятствующих образованию в ионите звеньев этионовой кислоты [140], в которых чередуются сульфогруппы и эфирные сульфокислотные группы

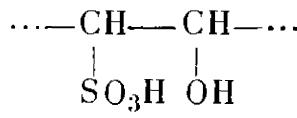


На поливиниловый спирт действовали серным ангидридом (молярное соотношение $1 : 3$) при 0° , и реакционную смесь нагревали далее при $80-85^\circ$. В качестве растворителя применяли

безводный дихлорэтан. Иониты представляли собой прочные, нерастворимые материалы черного цвета. Обменная емкость их достигала 7 мг-экв./г.*

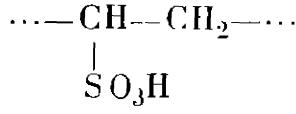
Согласно данным авторов [55], полученный ионит уступает жирноароматическим полимеризационным сульфоионитам по катализической активности в процессе дегидратации третичного бутилового спирта. В результате продолжительного кипячения с водным азеотропом третичного бутилового спирта обменная емкость ионита снижалась от 7 до 5.5 мг-экв./г, что является вполне закономерным явлением, поскольку ионит содержит наряду с сульфогруппами сульфо-эфирные группы. К сожалению, автор [55] не сообщает о дальнейших испытаниях полученного им ионита.

Теоретическая обменная емкость ионита после гидролиза сложноэфирных групп, отнесенная к звену



составляет 8.2 мг-экв./г, т. е. она довольно близка к теоретическому значению $E_{\text{SO}_3\text{H}}$ поливинилсульфокислоты.

Как уже было указано, в действительности обменная емкость ионитов на основе винилсульфокислоты в лучшем случае (для продукта сополимеризации с триазином) составляет 6—7 вместо 9.25 мг-экв./г для звена



Обменная емкость ионита на основе поливинилового спирта (ПВС-2) после гидролиза сульфоэфирных групп составляет 5.5 мг-экв./г [55]. Если это значение практически далее не меняется и, следовательно, определяется содержанием в ионитах только сульфогрупп, непосредственно присоединенных к углеродным атомам цепи, то ионит ПВС-2 может представлять несомненный интерес. По сравнению с ионитом на основе винилсульфокислоты он получается из более доступных исходных соединений и по более простому способу, однако возможности регулирования числа поперечных связей при получении ионита ПВС-2, естественно, меньшие, чем в процессе синтеза ионита на основе винилсульфокислоты. Ионит ПВС-2 обладает значительно более высокой обменной емкостью, чем другие гранулированные иониты с использованием поливинилового спирта [67, 141].

Из производных поливинилового спирта, кроме поливинилацетата, было предложено использовать некоторые поливинилацетали. При сульфировании поливинилбензала [141, 142] и поли-

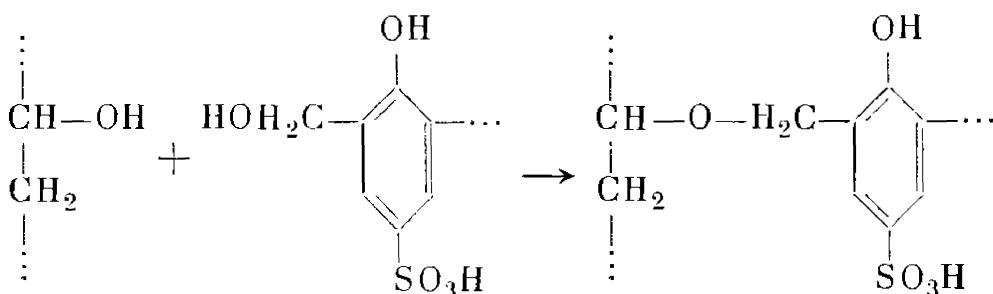
* Способ определения не указан.

винилфурфураля были получены иониты с обменной емкостью до 3.8 и 2.4 мг-экв./г. Показано, что с повышением числа циклических группировок в полимерах обменная емкость ионитов возрастает. Это позволяет заключить, что сульфогруппы вступают преимущественно в циклы, а не в алифатические цепи.

Синтез гранулированных сульфоионитов из поливинилового спирта пока еще имеет второстепенное значение, и больший интерес представляют в настоящее время различные способы получения ионообменных мембран [65, 143—150], в основном сохраняющих эластичность и гибкость, присущую пленкам из исходного полимера. По одному из предложенных способов [143] пленку из поливинилового спирта сетчатой структуры выдерживали в водном растворе винилсульфокислоты (или другого мономера, содержащего ту или иную ионогенную группу), совместно с перекисными или гидроперекисными соединениями. Ограниченно набухшую пленку нагревали при $60 \pm 2^\circ$ в течение 8—10 час. После повторной реакции в тех же условиях удавалось повысить содержание ионогенных групп в мембране, равное 1.79—4%, на 25—28%. Количество привитого полимера составляло 25.2—31.7 вес. %, количество гомополимера 7.2—9 вес. %.

В последние годы предложены способы получения ионитовых мембран на основе продуктов реакции поливинилового спирта с растворимыми полимерными сульфокислотами, такими, например, как растворимые сульфофенолформальдегидные смолы [144, 145].

Автор работы [145] считает, что в данном случае происходит взаимодействие метиольных групп фенольной смолы с гидроксильными группами поливинилового спирта

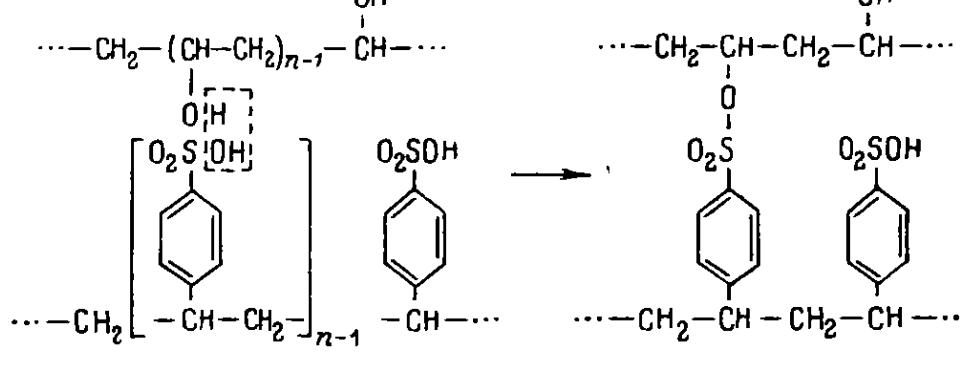


Автор не сообщает условий реакции, которые позволили бы с большей уверенностью судить, что в рассматриваемом случае действительно происходит образование простых эфирных связей, а не получается лишь смесь двух полимеров, из которой после удаления растворителя может быть получена интерполимерная мембрана. Если между поливиниловым спиртом и сульфокислотами полиметиленполифенолов не возникает химическая связь, то следует ожидать вымывания низкомолекулярных сульфокислот из мембраны при ее эксплуатации.

Известны также способы получения мембран из поливинилового спирта и полистиролсульфокислоты [146—149]. По одному из способов [146] отливают пленку из водного раствора 1 вес. ч.

натриевой соли полистиролсульфокислоты и 2 вес. ч. поливинилового спирта, которую после двухчасового нагревания при 110—120° выдерживают в течение 3 час. при 80—90° в растворе, содержащем (в вес. %) : 20 H₂SO₄, 25 Na₂SO₄, 5 CH₂O. Мембрана имеет обменную емкость * $E_{SO_3H} = 1.46$ мг-экв./г; удельная электропроводность ее при 25° в 0.5 н. NaCl составляет $4 \cdot 10^{-3}$ ом⁻¹ · см⁻¹.

Авторы работы [147] исходят из необходимости обеспечения, с одной стороны, нерастворимости мембранны за счет реакции между обоими компонентами реакционной смеси, взятыми в надлежащем соотношении, с другой — высоких электрохимических показателей мембранны, что может быть достигнуто при увеличении содержания в полимере сульфогрупп. Авторы считают, что взаимодействие между поливиниловым спиртом и полистиролсульфокислотой может быть предположительно выражено следующей схемой:



Найдено, что с уменьшением молекулярного веса исходного полистирола степень сульфирования его увеличивается. Для получения мембран был использован продукт сульфирования с помощью серного ангидрида в растворе дихлорэтана эмульсионного полистирола с мол. в 10 000. Отлитую пленку после удаления воды прогревали 2 часа при 120°. Для мембран, полученных при содержании в композиции 20, 40 и 60 вес. % полистиролсульфокислоты, обменная емкость составляла 1.1, 1.9 и 2.8 мг-экв./г ** и поверхностное электросопротивление 7.6, 5.7 и 4.2 ом · см². Вес и обменная емкость ионитов не изменяются после длительной обработки водой при комнатной температуре и нагретой до 40—50° водой.

Водостойкость мембран в приведенных условиях испытаний авторы [147] объясняют образованием химических связей между гидроксилами и сульфогруппами. Наличие SO₂-групп подтверждается также данными химического анализа, по которым содержание серы в мемbrane превышает ее содержание, вычисленное по результатам определения обменной емкости. Как полагают

* Способ определения не указан.

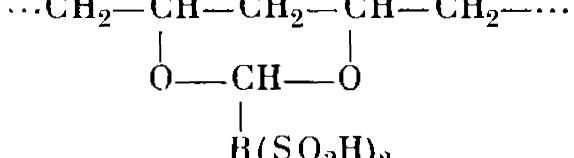
** Способ определения не указан (предположительно — по содержанию серы).

авторы [147], данные инфракрасного спектра мембранны также подтверждают наличие связи между поливиниловым спиртом и полисульфокислотой. Можно думать все же, что такие сложно-эфирные связи не должны отличаться высокой гидролитической устойчивостью и омыление их могло произойти уже частично в процессе определения обменной емкости мембран, если оно производилось с помощью раствора щелочи. Возможно, что в рассматриваемых ионообменных материалах присутствуют одновременно поперечно связанные химически и переплетенные (как это имеет место в интерполимерных мембранах) несшитые полимерные цепи.

Сходный с описанным [147] способ получения ионитовых мембран приведен в работе [148], согласно которой нерастворимые мембранны с отличными электрохимическими свойствами на основе поливинилового спирта и линейной полистиролсульфокислоты получают после термообработки синтезированных первоначально растворимых мембран при 100—150° в течение нескольких часов. Авторы считают, что образование нерастворимого продукта происходит в основном благодаря межмолекулярной конденсации поливинилового спирта в присутствии полистиролсульфокислоты, благодаря чему полистиролсульфокислота оказывается включенной в нерастворимую структуру мембраны.

Другие исследователи [149] для получения нерастворимых материалов из растворов поливинилового спирта и полистиролсульфокислоты обрабатывали полученные мембранны альдегидом или вводили альдегид в состав мембран заблаговременно, после чего подвергали их нагреванию в течение нескольких часов при 80—120°. В результате протекания реакции ацетализации полиэлектролит оказывался блокированным в нерастворимом поликацетальном каркасе и в дальнейшем из него не вымывался. Лучшие результаты были достигнуты в случае применения диальдегидов (по сравнению сmonoальдегидами). Полученные в оптимальных условиях мембранны имели числа переноса в 0.1 н./2.0 н. KCl, близкие к 0.9; поверхностное электросопротивление их в 1.0 н. KCl равнялось 2—5 ом·см²; мембранны обладали удовлетворительной механической прочностью.

При рассмотрении других путей синтеза сульфокислотных мембранны на основе поливинилового спирта заслуживает внимания указание о возможности получения ионообменного материала, обладающего (теоретически) высокой обменной емкостью при действии на поливиниловый спирт альдегидсульфокислот с образованием сульфополиацеталей [145]



Предлагалось также [150] предварительное получение нерастворимого продукта путем взаимодействия поливинилового спирта, диглицидилового эфира глицерина и диэтилентриамина, отверждения смеси при $160-170^{\circ}$ и сульфирования полученного материала 20—30%-м олеумом в присутствии уксусной кислоты. Возможно, что мембрана в значительной мере утратила свои эластические свойства по сравнению с исходным поливиниловым спиртом.

Применением поливинилового спирта для изготовления ионитовых мембран и гранулированных ионитов даже в отдаленной степени не исчерпываются возможности его использования в производстве ионообменных материалов. Работы последнего десятилетия, проводившиеся в основном в двух научных учреждениях СССР, с несомненностью показали, что обладающим наиболее ценными свойствами видом ионообменных материалов на основе поливинилового спирта являются ионообменные волокна [151]; они же в свою очередь — одни из основных видов поливинилспиртовых волокон со специальными свойствами, к которым относятся также электронообменные, биологически активные и сверхпрочные волокна.

Ионообменные волокна имеют ряд преимуществ по сравнению с гранулированными материалами. Одно из них заключается в том, что они обладают значительно большей скоростью ионного обмена, так как имеют более развитую поверхность и лучшую способность к набуханию, чем последние. Эти свойства волокон в особенности важны для электронообменных материалов.

Как известно, невысокая химическая устойчивость большинства синтетических редокс-полимеров и главным образом малая скорость окислительно-восстановительных процессов при их участии препятствует этим материалам выйти за пределы лабораторного использования.

Исследования, направленные на улучшение кинетических показателей гранулированных материалов, не прекращаются (см. гл. II), однако в настоящее время из синтетических редокс-полимеров только окислительно-восстановительные волокна, по-видимому, могут найти промышленное применение.

Среди гранулированных ионообменных материалов, как известно, очень медленно протекает процесс ионного обмена на слабо-кислотных и слабоосновных ионитах в H^{+} - и в OH^{-} -формах; применение ионообменных волокон позволяет значительно ускорить этот процесс.

Другим большим достоинством ионитных волокон является возможность их применения в непрерывных способах удаления ионов из растворов без разделения процесса на периодически возобновляемые операции, как при использовании гранулированных ионитов. В рассматриваемых случаях может применяться

ткань или нетканый материал из ионообменных волокон, движение которого совершается по замкнутому контуру при последовательном прохождении зон обмена, регенерации и промывки материала. Ионообменные ткани могут быть использованы на малогабаритных установках типа фильтрпрессов.

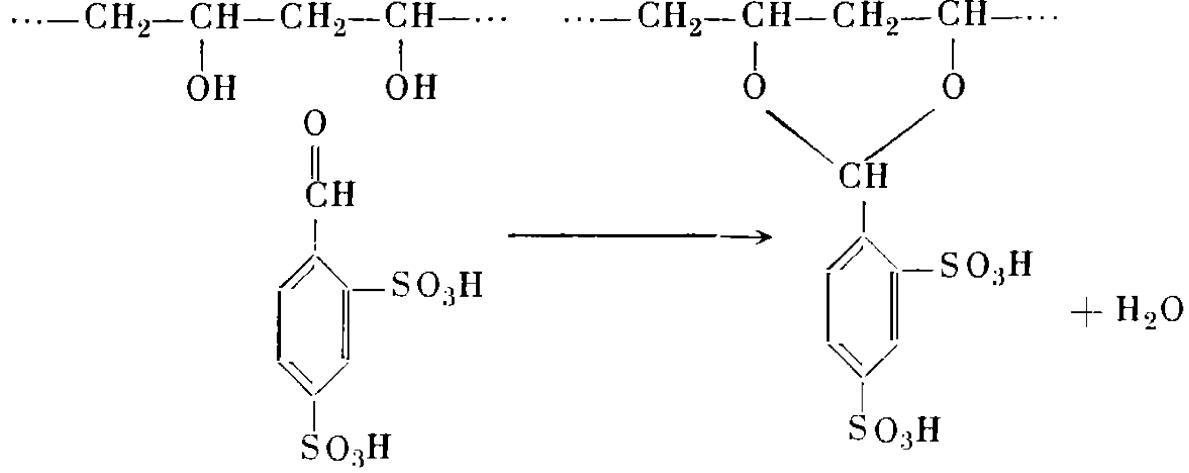
Принципы применения ионообменных волокон или тканей и ионитовых мембран различны, однако из волокон можно изготавливать упрочняющие ионообменные каркасы для гомогенных мембран, которые, как правило, обладают низкой механической прочностью и обычно применяются на упрочняющих материалах, таких как стеклоткань или инертные полимерные ткани.

К ионообменным волокнам предъявляют ряд достаточно жестких требований в отношении механических свойств, химической устойчивости и обменной емкости; по этой причине получение их связано без сомнения с большими трудностями, чем, например, получение мембран, и в особенности гранулированных материалов, у которых в процессе сульфирования полностью утрачиваются текстильные свойства (если исходные полимеры таковыми обладают).

Для получения поливинилспиртовых волокон со специальными свойствами, в частности ионообменных, используются разнообразные реакции (ацетилирование, этерификация, дегидратация, диено-ый синтез, привитая сополимеризация и сополиконденсация) [151].

Первые упоминания о получении сульфокислотных ионообменных материалов на основе поливинилспиртовых волокон относятся к концу 50-х годов [152]. Предполагали действовать бисульфитом натрия на галоидакеталированное и переведенное с помощью раствора Na_2S в нерастворимую форму поливинилспиртовое волокно. Первая отечественная публикация о получении сульфонитного поливинилспиртового волокна относится к 1961 г. [153]. Для введения сульфогрупп в волокно в достаточно мягких условиях для сохранения его текстильных качеств предлагали ацетилировать волокно малеиновым диальдегидом с последующим присоединением бисульфита натрия по двойным связям ацетала. Волокна обладали хорошей механической прочностью, но обменная емкость их не превышала 0.25 мг-экв./г.

Лучшие результаты были получены при ацеталировании поливинилспиртового волокна бензальдегид-2, 4-дисульфокислотой [154]. В синтезированном ацетале одна сульфогруппа приходится на каждый замещенный гидроксил поливинилового спирта, и, несмотря на «утяжеление» ионита ароматическими ядрами, теоретическая обменная емкость, считая на приведенное звено, а также истинная обменная емкость, заметно выше, чем у ранее полученного ионита:



В действительности обменная емкость волокон-ионитов во много раз ниже теоретической, и здесь наблюдается значительно большее отличие от теоретического ее значения, чем в случае гранулированных ионитов. Структура материалов, в особенности волокон-ионитов, может очень сильно отличаться от предполагаемой и включать в меняющихся и далеко не всегда учитываемых соотношениях разнообразные элементарные звенья, содержащие и не содержащие ионогенные группы. Получение ионообменного материала в виде волокна, сохраняющего необходимые для его практического использования физико-механические показатели, в значительно большей степени зависит от условий синтеза, чем при получении гранулированных ионитов.

Сохранение необходимых текстильных свойств волокна при его дальнейшей обработке после формования, в частности при введении ионогенных групп, может оказаться возможным лишь при частичном отказе от желаемой величины обменной емкости материала. При этом, конечно, нужно иметь в виду, что далеко не во всех случаях применения ионообменных волокон высокие значения обменной емкости должны являться единственным определяющим условием для их использования.

Следует, впрочем, заметить, что в последние годы были получены волокна-иониты, обладающие высокой обменной емкостью. Ацеталированные с помощью бензальдегидисульфокислоты волокна [154] растворимы в воде. Поэтому свежесформованное волокно после кратковременной термостабилизации ацеталировали с помощью формальдегида или малеинового диальдегида. В случае применения малеинового диальдегида можно было проводить предварительное введение сульфогрупп в полимер путем обработки его раствором бисульфита натрия. Далее, на не растворимое в воде волокно действовали бензальдегидисульфокислотой. Так, например, обработанное формальдегидом в течение 3 час. при 70° волокно выдерживали в ванне, содержащей 4 вес. % бензальдегидисульфокислоты и 20 вес. % серной кислоты с последующей промывкой волокна водой и переведением его в Н-форму.

Обменная емкость волокон-ионитов в статических условиях (COE^{Na}) составляла 0.5—1.1 мг-экв./г при прочности 24—10 (км разрывной длины).

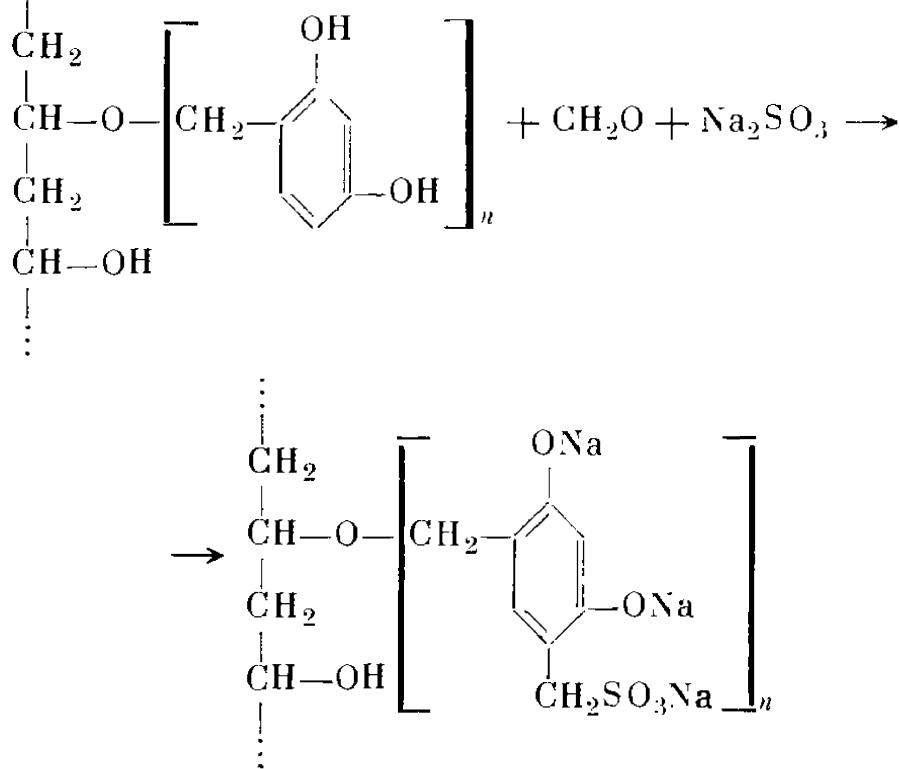
В работах [155, 156] изучали возможность получения ионообменных поливинилспиртовых волокон методом привитой поликонденсации с сульфокислотами двухатомных фенолов. Известно, что при взаимодействии поливинилспиртовых волокон с пирокатехином и гидрохиноном они приобретают электронообменные свойства [157]. Однако в опытах с сульфокислотами пирокатехина и гидрохинона (как и в аналогичных опытах с фенолсульфокислотой и сульфокислотами фенолформальдегидных новолаков) [156] этот способ не дал положительных результатов. По-видимому, здесь наблюдается значительное снижение реакционной активности указанных двухатомных фенолов при введении в ароматические кольца заместителей второго рода.

Лучшие результаты дали опыты получения ионообменных волокон путем реакции полиспиртовых волокон с резорцинсульфокислотой (или резорцином) и формальдегидом. В том случае, когда для поликонденсации использовался резорцин, сульфогруппы вводили в волокно на второй стадии процесса. Среди фенолов резорцин выделяется повышенной активностью. Это дало авторам основание использовать его для реакции с поливиниловым спиртом и формальдегидом в гетерогенной среде. При взаимодействии фенолов с формальдегидом образуются фенолоспирты, которые неустойчивы в кислой среде и немедленно вступают в дальнейшие реакции: между собой или со свободным фенолом, а также могут реагировать с гидроксильными группами поливинилового спирта.

В последнем случае остатки резорцинсульфокислоты или резорцина (или линейные продукты их поликонденсации с формальдегидом) присоединяются к цепям полимера при помощи простых эфирных связей. При взаимодействии поливинилспиртовых волокон с резорцинсульфокислотой были получены волокна с обменной емкостью ($E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$) до 0.6 мг-экв./г.

Лучшие результаты были достигнуты, когда сульфогруппы вводили в волокно на второй стадии процесса, т. е. уже после получения продукта совместной поликонденсации поливинилового спирта, резорцина и формальдегида. Во избежание деструкции полимера вместо сульфирования было применено сульфометилирование: на продукт поликонденсации действовали раствором сульфита натрия и формалином. Обменная емкость полученного материала ($E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$) достигала 1.1 мг-экв./г, причем волокно полностью сохранило волокнистую структуру.

Реакция сульфирования продукта взаимодействия поливинилового спирта с резорцином протекает, по-видимому, по следующей схеме:



Для получения ионообменных материалов из поливинилового спирта или изделий из него (волокна, пленки, ткани) была предложена обработка полимера производными ароматических окси- или аминосульфокислот общей формулы A—X—Y, где A — ароматический остаток, содержащий одну или несколько сульфогрупп; X — H или O; Y — активная группа, благодаря которой происходит реакция с гидроксильными группами поливинилового спирта [158]. По данным авторов, наиболее целесообразным является применение производных 1-нафтиламино-3,6,8-трисульфокислоты, например 2,4-дихлор-6-(3',6',8'-трисульфо-1'-нафтиламино)-S-триазина или 2-хлор-4,6-ди-(3',6',8'-трисульфо-1'-нафтиламино)-S-триазина. Полученные ионообменные волокна обладают высокой термостойкостью и устойчивостью в щелочной среде. По одному из примеров, поливинилспиртовое волокно сетчатой структуры обрабатывают при комнатной температуре 25%-м водным раствором 2-хлор-4, 6-ди- (3', 6', 8'-трисульфо-1'-нафтиламино)- S-триазина. После высушивания, выдерживания в 15%-м NaOH и затем в паровой камере волокно обрабатывают обычным образом. Обменная емкость материала, по-видимому отвечающая содержанию в нем серы, составляет 1.4 мг-экв./г.

По приведенным примерам можно судить, насколько многообразна возможность получения ионообменных материалов на основе поливинилспиртового волокна, причем несомненно, что исследования методов синтеза сульфокислотных волокон-ионитов (в особенности волокон с повышенной обменной емкостью) находятся пока еще в начальной стадии. Вполне вероятно, что эти, может быть еще должным образом не оцененные, возможности связаны с применением дегидратированных поливинилспиртовых

волокон [159], уже зарекомендовавших себя с лучшей стороны при получении термостойких, ионообменных, бактерицидных и других материалов со специальными свойствами.

В области синтеза ионообменных материалов на основе дегидратированного волокна достигнутые успехи весьма значительны [159], так как в результате проведенных исследований были найдены оригинальные способы получения высококачественных ионитов с повышенной обменной емкостью, для которых неизвестны аналогии среди гранулированных полимеров. Это прежде всего относится к получению карбоксильных ионитов путем проведения реакции диенового синтеза в цепях дегидратированного поливинилспиртового волокна при использовании в качестве диенофилов малеинового ангидрида и ацетилендикарбоновой кислоты.

Пока еще известен один сульфокислотный ионит на основе дегидратированного поливинилспиртового волокна [151, 159, 160]. Для получения ионита свежесформованное волокно дегидратируют в инертной среде (ароматические углеводороды, четыреххлористый углерод, азот) в присутствии водоотнимающих соединений (бисульфатов щелочных металлов, бензолсульфокислоты и др.) при температуре от 75 до 200° в течение времени, необходимого для получения нерастворимого волокна. После тщательной промывки волокно обрабатывают 25%-м раствором бисульфита натрия при 100° в течение 5 час., промывают водой и сушат. Обменная емкость волокна СОЕ^{NaOH} достигает 1.2—1.5 мг-экв./г, но, по мнению авторов [160], в зависимости от условий обработки может быть и выше.

Л и т е р а т у р а

1. Е. Б. Тростянская. В сб.: Тр. Комиссии по аналитической химии. Изд. АН СССР, М., 1955, 6 (9), стр. 215.
2. Е. Б. Тростянская, А. Б. Пашков, Хим. наука и пром., 2, 593, 1957.
3. Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина. В сб.: Исследования в области ионообменной хроматографии. Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 117.
4. Е. Б. Тростянская. В сб.: Ионный обмен и его применение, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 11.
5. Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Елькин. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Изд. «Наука», Л., 1969.
6. К. М. Салладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов. Ионообменные высокомолекулярные соединения. Госхимиздат, М., 1960.
7. ГОСТ 6074-57. Каучуки синтетические бутадиенстирольные и бутадиен-альфа-метилстирольный.
8. О. Б. Литвин. Основы технологии синтеза каучуков. Изд. «Химия», М., 1964.
9. Е. Б. Тростянская, Н. П. Лосев, А. С. Тевлина. Усп. хим., 27, 1084, 1958.
10. Г. Л. Старобинец, В. С. Комаров. Каучукоподобные полимеры — сорбенты и хроматографические материалы. Изд. Минск. гос. унив., 1959, стр. 117.

11. Г. Л. Старобинец, Л. И. Севастьянова, Г. Н. Булацкая, ЖПХ, 33, 690, 1960.
12. Н. Г. Полянский. Автореф. докт. дисс. Л., 1969.
13. Е. И. Казанцев, В. М. Виноградов, Ю. А. Макеев, Н. В. Сапогов, Л. И. Трофимова. В сб.: Синтез и свойства ионообменных материалов, изд. «Наука», М., 1968, стр. 102.
14. Е. В. Егоров, П. Д. Новиков. Действие ионизирующих излучений на ионообменные материалы. Атомиздат, М., 1965.
15. А. И. Покровская, В. С. Солдатов, ЖПХ, 39, 1660, 1966.
16. А. И. Покровская. Автореф. канд. дисс. ИОНХ АН БССР. Минск, 1967.
17. А. И. Покровская, В. С. Солдатов, Г. В. Безниско, Л. И. Цукурова. В сб.: Синтез и свойства ионообменных материалов, изд. «Наука», М., 1968, стр. 173.
18. Н. Г. Полянский, Т. И. Козлова. В сб.: Ионообменные сорбенты в промышленности, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 43.
19. Ф. М. Шемякин, Б. В. Степин. Ионообменный хроматографический анализ металлов. Изд. «Металлургия», М., 1970, стр. 134.
20. Е. А. Матерова, С. Б. Евнина, Е. И. Цубина, Уч. зап. ЛГУ, сер. хим., вып. 12, 143, 1953.
21. А. А. Васильев, Т. С. Цыганкова, В. С. Матросова, ЖПХ, 41, 609, 1968.
22. Е. И. Казанцев, Н. В. Сапогов, В. В. Фисенко, Химия и хим. технология, 12, 362, 1969.
23. А. И. Жуков, Е. И. Казанцев, В. М. Маркова, В. Б. Павлович, ЖПХ, 35, 1696, 1962.
24. Г. В. Самсонов. Сорбция и хроматография антибиотиков. Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.
25. В. Я. Воробьева, Л. В. Дмитренко, Г. В. Самсонов. Тр. Ленингр. хим.-фарм. инст., вып. 25. Избирательная ионообменная сорбция антибиотиков, Л., 1968, стр. 11.
26. А. Д. Морозова, Л. В. Дмитренко, А. А. Васильев, В. С. Матросова, Т. С. Цыганкова, Г. В. Самсонов, ЖПХ, 44, 1334, 1971.
27. Н. Грасси. Химия процессов деструкции полимеров. Пер. с англ. под ред. Ю. Ю. Малинского. ИЛ, М, 1959.
28. Л. В. Дмитренко, Г. В. Самсонов. В сб.: Термодинамика ионного обмена, изд. «Наука и техника», Минск, 1968, стр. 178.
29. А. М. Васильев, Л. А. Васильева, А. А. Васильев. Тр. Казанск. хим.-технол. инст., вып. 22, 1957, стр. 33.
30. Н. Н. Roth, Ind. Eng. Chem., 46, 2435, 1954.
31. Н. Н. Roth, Ind. Eng. Chem., 49, 1820, 1957.
32. А. С. Тевлина, Е. Б. Тростянская, Высокомол. соед., 5, 1178, 1963.
33. Н. А. Петрова, В. Я. Починок, И. П. Федорова, Ю. Б. Виленский. Высокомол. соед., 10Б, 327, 1968.
34. А. А. Васильев, А. А. Ваншейдт. Авт. свид. СССР 114226, 1958; приорит. 2.6.1952 (Бюлл. изобр., № 7, 1958).
35. А. А. Васильев, А. А. Ваншейдт, ЖПХ, 31, 1692, 1958.
36. А. М. Настиюков. Введение в курс технической химии пластмасс. Госхимтехиздат, М.—Л., 1934.
37. Е. И. Орлов. Формальдегид, его добывание, свойства и применение. ОНТИ Химтеорет., Л., 1935.
38. К. Эллис. Химия синтетических смол. Т. I, вып. 1. Пер. с англ. под ред. А. М. Настиюкова. ГОНТИ, М., 1938.
39. Г. В. Самсонов. Хроматография. Применение в биохимии, Медгиз, Л., 1955.
40. Н. Stach, Angew. Chem., 67, 786, 1955.
41. T. J. Rabe k, Przem. Chem., 36, 653, 1957.

42. T. J. Rabe k. Teoretyczne podstawy syntezy polieletrolitow i wymieniaczy jonowych, PWN, Warszawa, 1960.
43. F. Polak, E. Bortel, Zesz. Nauk. Uniw. Jag. Pr. chem. z., 7, 201, 1962.
44. D. Costian, Rev. Chim., 13, 753, 1962.
45. K. P. Govindan, N. Krishnaswamy, Ind. J. Technol., 1, 297, 1963.
46. R. Chromeeček, Chem. prum., 11, 608, 1961.
47. J. A. Patterson, J. M. Abrams (Chemical Process Co.), пат. США 2953547, 1960, С. А., 1961, 5035.
48. W. Mühlberg, пат. ФРГ 1025145, 1963; приорит. 8.7.1955.
49. Н. Я. Любман, Ф. Т. Шостак, Г. К. Имангазиева. Авт. свид. СССР 194312, 1967; приорит. 26.6.1965 (Бюлл. изобр., № 8, 1967).
50. D. S. Breslow, G. E. Hulse, J. Am. Chem. Soc., 76, 5361, 1954.
51. C. G. Overberger, D. E. Baldwin, H. P. Gregor, J. Am. Chem. Soc., 72, 4864, 1950.
52. W. Kern, W. Nerald, B. Scherhag, Makromol. Chem., 17, 231, 1956.
53. W. Kern, R. C. Schulz, Angew. Chem., 69, 153, 1957; Хим. и технол. полимеров, 5, 40, 1957.
54. J. R. Dudley (American Cyanamid Co.), пат. США 2527300, 1950; С. А., 1951, 392.
55. Э. Г. Розанцев, Л. Б. Выставкина, ЖПХ, 35, 919, 1962.
56. А. А. Ваншнейдт, В. А. Динабург, Э. Г. Розанцев. Авт. свид. СССР 138045, 1961; приорит. 15.9.1960 (Бюлл. изобр., № 9, 1961).
57. F. Gresham, F. Steadman, J. Am. Chem. Soc., 71, 1872, 1949.
58. А. А. Ваншнейдт, О. И. Охрименко. Авт. свид. СССР 114020, 1953 (Бюлл. изобр., № 7, 1958).
59. G. S. Marvel, J. Polym. Sci., 10, 39, 1953.
60. В. А. Каргин, Е. П. Чернева, Н. Н. Тунецкий, Р. Ш. Насырова. Авт. свид. СССР 146039, 1962; приорит. 30.12.1960 (Бюлл. изобр. № 7, 1962).
61. Е. П. Чернева, В. А. Каргин, Е. Г. Токарь, Н. И. Тунецкий. Авт. свид. СССР 185052, 1966; приорит. 23.3.1962 (Бюлл. изобр., № 16, 1966).
62. H. Hiroshi, Y. Masaya, Sci. Pap. Inst. Phys. a. Chem. Res., 62, 81, 1968; РЖХ, 1969, 6C905.
63. Compagnie Francaise Thomson-Houston, франц. пат. 1401892, 1964; Bull. Off., № 24, 1965.
64. E. I. du Pont de Nemours et Co., англ. пат. 1004449, 1964; Brit. Pat. Abstr., 5, 41, 1965.
65. Н. Я. Любман, Ф. Т. Шостак. В сб.: Синтез и исследование высокомолекулярных соединений, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1964, стр. 56.
66. A. Smook, Ind. Rubb. World., 128, 54, 1953.
67. А. А. Васильев, А. А. Ваншнейдт, ЖПХ, 32, 150, 1959.
68. А. А. Васильев, К. К. Калниньш. В сб.: Всесоюз. межвузов. конфер. по хроматографии, Изд. Воронежск. унив., 1965, стр. 79.
69. А. А. Васильев, К. К. Калниньш. В сб.: Синтез и свойства ионообменных материалов, изд. «Наука», М., 1968, стр. 79.
70. А. А. Васильев, В. С. Матросова, ЖПХ, 37, 2493, 1964.
71. К. Д. Неницеску. Органическая химия. Т. I, пер. с рум. под ред. М. И. Кабачника. ИЛ, М., 1963.
72. F. Körösy, J. Shogg, Bull. Res. Coun. Israel, 11A, 39, 1962.
73. M. Dima, I. Scandac, I. Poinescu, A. Carpov, G. V. Cotrut, Studii și cercet. științ. Chimie, Jașe, 14, 233, 1963.

74. Кап. Хак Мин, Хвахак на хвахак Копон, 7, 225, 1963; РЖХ, 1964, 8C534.
75. А. Шварц, Дж. Кремер. В сб.: Полиэтилен и другие полиолефины, пер. с англ. и нем. под ред. П. В. Козлова и И. А. Платэ, изд. «Мир», М., 1964, стр. 353.
76. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. Химия синтетических полимеров. Изд. «Химия», М., 1964.
77. Г. Я. Гордон. Стабилизация синтетических полимеров. Госхимиздат, М., 1963.
78. А. А. Стрепихеев, В. А. Деревицкая, Г. Л. Слонимский. Основы химии высокомолекулярных соединений. Изд. «Химия», М., 1967.
79. Э. Е. Дильберт. Сульфирование органических соединений. Пер. с англ. под ред. А. И. Гершеновича. Изд. «Химия», М., 1969.
80. Н. S. Lilleuy, Paint. Technol., 22, 255, 441, 1958; 23, 256, 1959; 257, 1959; Хим. и технол. полимеров, 10, 116, 1959.
81. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель. Полиолефины — новые синтетические материалы. Изд. АН СССР, М., 1958.
82. А. Альберт, Е. Сержент. Константы ионизации кислот и оснований. Пер. с англ. под ред. Б. А. Порай-Кошица. Изд. «Химия», М.—Л., 1964.
83. Й. Сумида, С. Сэко, М. Ватанабэ, Т. Нисикагэ, М. Касо (Асаки касэй когё кабусики кайся), японск. пат. 10124, 1960; РЖХ, 1962, 13П189.
84. G. J. de Jong (Stamicarbon N. V.), пат. США 2858264, 1958; С. А., 1959, 11719.
85. B. P. Knol (Nederlandse Organisatie voor Toegepast-Natuurweten-Schappelijk Onderzoek ten behoeve van Nijverheid, Handel en Verkeer), голл. пат. 93497, 1960; С. А., 1961, 6732.
86. Nederlandse Organisatie voor Toegepast-Natuurweten-Schappelijk onderzoek ten behoeve van Nijverheid, Handel en Verkeer, англ. пат. 851584, 1960; С. А., 1961, 8702.
87. Х. Хани (Асахи гарасу кабусики кайся), японск. пат. 2695'61; РЖХ, 1962, 21П253.
88. А. А. Васильев, М. Б. Гершман, Т. А. Васильева, ЖПХ, 35, 2288, 1962.
89. Хироши, Киньити. Асахи гарасу кэню хококу. Repts Res. Lab., Asahi glass Co., 12, 157, 1962.
90. F. Körösy, J. Shorr, Nature, 197, 685, 1963; РЖХ, 1964, 9C519.
91. E. Bortel, M. Leszko, A. Russiger, Zesz. Nauk. Univ. Jag., Pr. Chem. z., 10, 211, 1965.
92. C. A. Levine (Dow Chemical Co.), пат. США 3320218, 1967; приорит. 5.4.1963; РЖХ, 1968, 734П.
93. H. Corte, E. Niebler, пат. ФРГ 1001669, 1957; С. А., 1959, 22618.
94. E. E. Gilbert, C. B. Miller, пат. США 2793964, 1957; С. А., 1957, 13466.
95. W. E. Waller, пат. США 2832696, 1958; С. А., 1958, 15086.
96. А. Ф. Николаев. Синтетические полимеры и пластичные массы на их основе. Изд. «Химия», М.—Л., 1964.
97. Г. П. Грегор. Материалы 15-й конференции по источникам тока. Ч. 1. Топливные элементы, ЦИНТИ, М., 1963, стр. 5.
98. А. А. Васильев, ЖПХ, 40, 1101, 1967.
99. Инструкция по пользованию и уходу за прибором для определения сопротивления продавливанию (тип ПР-1). ЦНИИБ, Укр. фил., Киев, 1952.
100. СТУ-55, № 491-62.
101. А. А. Васильев, М. Б. Гершман, Т. А. Васильева, ЖПХ, 38, 2869, 1965.

102. А. А. Васильев, А. А. Ваншейдт. Авт. свид. СССР № 114196, 1958, приорит. 18.11.1953 (Бюлл. изобр., №№ 7, 16, 1958).
103. J. Poinescu, J. Scondac, M. Dima, Studii și cercet. științ. Chimie, Jași, 14, 255, 1963.
104. J. Scondac, J. Poinescu, M. Dima, Studii și cercet. științ. Chimie, Jași, 14, 265, 1963.
105. A. Carpov, J. Poinescu, J. Scondac, G. V. Cotrut, F. Popescu, M. Dima, Acad. RPR, Studii și cercet. chim., 13, 555, 1965; Rev. Roumaine de Chimie, 10, 545, 1965.
106. M. Dima, J. Scondac, G. V. Cotrut, A. Carpov, J. Poinescu, Acad. RPR, Studii și cercet. chim., 13, 567, 1965; Rev. Roumaine de Chimie, 10, 559, 1965.
107. J. Scondac, J. Poinescu, A. Carpov, G. V. Cotrut, M. Dima, Acad. RPR, Studii și cercet. chim., 13, 695, 1965; Rev. Roumaine de Chimie, 10, 659, 1965.
108. Z. Wolkober, J. Polymer. Sci., 58, 1311, 1962.
109. S. Kuriyama, Ch. Yamashita, японск. пат. 3249'55; С. А., 1957, 14166; РЖХ, 1960, 109682П.
110. A. G. Budenheimer (Chem. Fabrik), англ. пат. 727476, 1955; С. А., 1955, 12756; РЖХ, 1958, 13054П.
111. B. Doležel, J. Šterek, Chem. prum., 10, 381, 1960.
112. М. О. Коршун, М. Н. Чумаченко. ДАН СССР, 99, 769, 1954.
113. C. S. Marvel, J. H. Sample, M. F. Roy, J. Am. Chem. Soc., 61, 3241, 1939.
114. R. F. Boyer, J. Phys. Coll. Chem., 51, 3, 1947.
115. A. A. Berlin, И. И. Деникер, ЖПХ, 24, 308, 1951.
116. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, В. С. Клименков, Колл. журн., 18, 578, 1956.
117. Ю. Н. Кирилова. Автореф. канд. дисс. ЛГИ им. Ленсовета, 1954.
118. J. Šterek, B. Doležel, Chem. listy, 57, 818, 1963.
119. В. В. Козлов, ЖПХ, 20, 887, 1947.
120. Е. Н. Зильберман. В сб.: Успехи химии и технологии полимеров, вып. 3, Госхимиздат, М., 1960, стр. 83.
121. E. Parker, Japan Plastics, 6, 39, 1955; РЖХ, 1957, 20973.
122. А. А. Тагер. Физико-химия полимеров. Госхимиздат, М., 1963.
123. Ю. А. Колесник, В. В. Козлов, Усп. хим., 37, 1192, 1968.
124. Я. М. Пашкин, А. Ф. Лунин, С. В. Мещеряков. Kinetics and mechanism of polyreactions. Abstracts of papers to be presented at the International Symposium on macromolecular Chemistry; 25th—30th August 1969, Budapest.
125. Т. И. Темникова. Курс теоретических основ органической химии. Изд. «Химия», Л., 1969.
126. Л. И. Пирожная, Г. С. Попова, Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 1202, 1959.
127. Ch. F. Bersch, M. R. Harrwey, B. G. Achhammar, J. Res. Natl. Bur. Stand., 60, 481, 1958.
128. Кан Хак Мин, Ким Юн Дек, Хвахак на хвахак коноп. 8, 281, 1964; РЖХ, 1965, 15C600.
129. Кан Хак Мин, Хвал Ден Сек, Хвахак на хвахак коноп. 10, 10, 1966; РЖХ, 1967, 11C607.
130. H. T. Hookway, D. K. Hale, R. G. Goldsmith (National Research Development Corp.), англ. пат. 872844, 1961; РЖХ, 1962, 18П339.
131. P. D. Hooker, англ. пат. 942814, 1963, приорит. 12.7.60; РЖХ, 1965, 6C638.
132. G. N. Richards, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2269, 1964; РЖХ, 1965, 6C637.
133. H. F. Park, пат. США 2750358 (1956); С. А., 1957, 1656.

134. Х. Э г а в а, Когё кагаку дзасси (Kogyo kagaku zasshi), 68, 1159, А 73, 1965; РЖХ, 1966, 10C661.
135. С. Н. У ш а к о в. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 2. Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.
136. С. Н. У ш а к о в. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1. Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.
137. С. К у р и я м а, Т. Я м а с и т а, японск. пат. 314256; РЖХ, 1959, 40771П.
138. S. Okamura, T. Motoyama (High Molecular Chem. Ass.), японск. пат. 737151; С. А., 1953, 5047.
139. T. Motoyama, S. Okamura, Chem. High Polym. (Japan), 8, 326, 1951; С. А., 1953, 4522.
140. D. S. Breslow, R. Hough, J. T. Fairclough, J. Am. Chem. Soc., 76, 5361, 1954.
141. С. К у р и я м а, Т. Я м а с и т а. Когё кагаку дзасси (Kohyo kagaku zasshi). J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 63, A91, 1660, 1960; РЖХ, 1961, 20П80.
142. S. Kuriyama, C. Yamashita, японск. пат. 538352; С. А., 1953, 11603.
143. Е. Б. Т р о с т я н с к а я, А. С. Т е в л и н а, Высокомол. соед., 5, 44, 1963.
144. N. Ishibashi, T. Seiama, W. Sakai, J. Electrochem. Soc. Japan, 22, 684, 1954.
145. В. С. Т и т о в. В сб.: Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 136.
146. Ю. М и д з у т а м и, Я. О н о у э (Токуяма сода кабусики кайся), японск. пат. 941760; РЖХ, 1962, 11П236.
147. А. С. Т е в л и н а, Я. С. Л и н д е м а н, И. П. Л о с е в, Пласт. массы, 6, 10, 1964.
148. М. Н и с и м у р а, М. Я б у, М. С у г и х а р а. Когё кагаку дзасси (Kogyo kagaku zasshi). J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 70, A27, 393, 1967.
149. М. Н и с и м у р а, А. А о я м а, М. С у г и х а р а, Кагаку то когё (Sci. a. Ind.), 39, 689, 1965.
150. M. W. Fogle (Eltra Corp.), пат. США 3275575, 1966; приорит. 17.4.1962; РЖХ, 1968, 2C572П.
151. Л. А. В ольф. Автореф. докт. дисс. Ленингр. инст. текстильн. и легк. пром., 1966.
152. Y. Motozaro, H. Egawa, S. Nojiko, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 59, 109, 1956.
153. А. И. М е о с, Л. А. В ольф, С. А. Г илл ер, С. А. И н к и на, Г. П. С о к о л о в, Хим. волокна, 4, 19, 1961.
154. Л. А. В ольф, А. И. М е о с, С. А. И н к и на, ЖПХ, 35, 2047, 1962.
155. А. А. В а с и л ъ е в, В. И. П о л я н с к а я, Л. А. В ольф, А. И. М е о с. Авт. свид. СССР 211077, 1967; Приорит. 7.1.1966 (Бюлл. изобр., № 7, 1968).
156. А. А. В а с и л ъ е в, В. И. П о л я н с к а я, Л. А. В ольф, А. И. М е о с. В сб.: Ионный обмен и иониты, изд. «Наука», Л., 1970, стр. 96.
157. С. В. Б у р и н с к и й, Л. А. В ольф, А. И. М е о с, Высокомол. соед., 8, 65, 1966.
158. З. А. Р о г о в и н, А. Д. В и р ник, Л. М. С е р г е е в а. Авт. свид. СССР 175648, 1965; приорит. 19.6.1963 (Бюлл. изобр., № 20, 1965).
159. Ю. К. К и р и л е н к о. Автореф. канд. дисс. Ленингр. инст. текстильн. и легк. пром., 1966.
160. Ю. К. К и р и л е н к о, Л. А. В ольф, А. И. М е о с. Авт. свид. СССР 202514, 1967; приорит. 12.4.1965 (Бюлл. изобр., № 19, 1967).

СИНТЕЗ СУЛЬФОКИСЛОТНЫХ ИОННОВ ПУТЕМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Подобно тому как сульфированные сополимеры стирола и дивинилбензола являются основными среди полимеризационных сульфоионитов, так сульфофенолформальдегидные (сульфофенольные) иониты представляют собой главную группу поликонденсационных сорбентов. Кроме них, относительно большей известностью, чем прочие виды поликонденсационных ионитов, пользуются продукты поликонденсации ароматических углеводородов (нафтилина, аценафтена) с формальдегидом.

Сульфофенольные иониты — первые синтетические смолы, нашедшие промышленное применение; они широко используются и в настоящее время. Следует отметить, однако, распространенное мнение, что с появлением монофункциональных полимеризационных ионитов сульфофенольные смолы утратили былое значение.

Одним из основных недостатков сульфофенольных поликонденсационных ионитов по сравнению с полимеризационными сульфоионитами является более низкая устойчивость первых к действию щелочей и окислителей. За последние годы достигнуты успехи по синтезу модифицированных ионитов с улучшенными свойствами. Так, например, использование в качестве исходных компонентов для поликонденсации с формальдегидом простых эфиров фенолов позволяет повысить химическую устойчивость ионитов. Получаемые иониты являются монофункциональными; они пригодны для хроматографических исследований. Следует отметить, что обычные, немодифицированные, сульфофенольные смолы в широком интервале рН также проявляют свойства монофункциональных ионитов.

Известные в настоящее время иониты, получаемые с помощью методов поликонденсации, отличаются от полимеризационных ионитов менее регулярной структурой и большим разнообразием

структурных звеньев. Изучены далеко еще не все возможности получения поликонденсационных ионитов упорядоченного строения и по существу систематической работы в этом направлении не проводилось.

Влияние условий синтеза ионитов на их свойства описано в работах советских и иностранных исследователей, но механизм образования и структура сульфофенольных ионитов до настоящего времени изучены мало.

Сульфофенолформальдегидные сорбенты могут быть получены с помощью мономерных сульфокислот, линейных растворимых полимерных соединений и нерастворимых трехмерных продуктов поликонденсации фенола с формальдегидом. В качестве исходных мономеров могут быть использованы сульфокислоты фенола и его гомологов, а также некоторых производных фенолов. Кроме формальдегида, применяют другие алифатические и гетероциклические альдегиды. Сульфогруппы могут входить в ароматическое ядро, в его боковую цепь и в остаток, замещающий водородный атом фенольного гидроксила и связанный, таким образом, с ароматическим ядром простой эфирной связью.

Уже из приведенного неполного перечня становится ясным, какими богатыми возможностями располагают исследователи для получения различающихся по свойствам сульфофенольных ионитов. Можно полагать, что как сульфофенольные, так и другие поликонденсационные иониты являются не менее заслуживающими внимания объектами для изучения избирательной сорбционной активности по отношению к крупным органическим ионам, чем полифункциональные или телогенированные полимеризационные иониты. К числу больших достоинств поликонденсационных, в частности сульфофенольных, ионитов относится их повышенная радиационная устойчивость по сравнению с полимеризационными, например со стиролдивинилбензольными, ионитами.

За последние годы достигнуты несомненные успехи в получении сульфоионитов на основе продуктов поликонденсации ароматических углеводородов с конденсированными ароматическими ядрами (нафталина, антрацена, аценафтина). Согласно некоторым данным, по ряду важнейших показателей эти иониты не уступают сульфофенольным ионитам стандартных марок и в то же время они более дешевы.

При оценке новых направлений синтеза сульфоионитов безусловное значение должны иметь результаты работ по получению ионитов, отличающихся повышенной радиационной, химической и термической стойкостью на основе полиариленхинонов, некоторых гетероцепных полимеров и продуктов поликонденсации дифенилоксида с формальдегидом.

II.1. ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОКИСЛОТ ФЕНОЛА И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Иониты на основе *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида

Широко распространенные способы получения сульфофеноильных ионитов в первую очередь связаны с применением в качестве исходного соединения *n*-фенолсульфокислоты; этот изомер более устойчив, чем *o*-изомер, и более реакционноспособен, чем *m*-изомер.

Первые иониты на основе сульфокислот фенола были получены в 1940 г. [1]. В последующие годы вопросы синтеза ионитов из *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида привлекали внимание многочисленных исследователей. На сульфомассу, содержащую наряду с *n*-фенолсульфокислотой небольшие количества *o*-изомера и 2,4-дисульфокислоты, а также избыточное количество серной кислоты, можно непосредственно действовать формальдегидом. Описанным путем синтез ионитов из фенолсульфокислот, содержащих SO_3H -группу в ароматическом ядре, производится в кислой среде. Иониты того же типа могут быть получены поликонденсацией в щелочной среде, причем, по мнению некоторых авторов, последний путь предпочтителен, так как лучше поддается контролю.

В общем виде сульфофеноильные иониты в кислой среде получают по следующей схеме [2, стр. 353]. В сульфомассу, содержащую в качестве основного продукта реакции *n*-фенолсульфокислоту, после предварительного разбавления водой вводят формальдегид и смесь нагревают до образования геля. Последний отличается высокой набухаемостью в воде и низкой механической прочностью. Нерастворимый продукт становится пригодным для практического использования лишь после дополнительного нагревания его для завершения поликонденсации. Затем ионит измельчают, отмывают водой от избытка серной кислоты и сушат. Непосредственно перед использованием или испытаниями ионит последовательно обрабатывают разбавленными растворами щелочи и минеральной кислоты для удаления не вступивших в реакцию исходных компонентов и растворимых продуктов поликонденсации и деструкции ионита.

Сульфирование фенола с образованием моносульфокислот обычно производят 91—98%-й H_2SO_4 , взятой в количестве 1.1—1.25 моля на 1 моль $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ [3—13; 14, стр. 284] при 90—100° в течение нескольких часов; реакция протекает очень легко. Небольшой избыток кислоты нужен для предупреждения разбавления реакционной смеси водой, образующейся по реакции. Реже в синтезе применяют олеум [15], причем использование последнего целесообразно, по-видимому, лишь в тех случаях, когда сульфирование проводится при температуре не выше 50° [16, стр. 240]. При более высоких температурах и большем содержании

трехокиси серы в олеуме возрастает вероятность образования дисульфокислот фенола, сульфонов и продуктов окисления.

Иониты с повышенной обменной емкостью и устойчивые против действия пептизирующих агентов рекомендуют [17] получать из продуктов поликонденсации фенолсульфокислот с формальдегидом путем их обработки газообразным серным ангидридом и в заключение концентрированной серной кислотой. В этом случае вызывает сомнение целесообразность применения трехокиси серы для обработки готовых сульфосмол, поскольку сульфирование протекает лишь в поверхностном слое гранул. Дополнительное сульфирование продуктов поликонденсации серной кислотой не может способствовать повышению их пептизационной устойчивости.

Углубленное изучение условий поликонденсации *n*-фенолсульфокислоты с формальдегидом в кислой среде с целью получения ионообменных полимеров было проведено польскими учеными [7—11]. Одним из важных моментов их исследований явилась оценка влияния количества сульфирующего агента (по отношению к фенолу) в первой стадии этого процесса на свойства образующихся ионитов. Было показано, что при увеличении количества серной кислоты происходит повышение обменной емкости ионитов по сульфогруппам $E_{SO_3H(d)}^{Na}$. Повышение это, однако, очень незначительно как для смол, полученных при комнатной температуре поликонденсации в течение одного месяца (опыты 1а—5а), так и для смол, подвергнувшихся дополнительному нагреванию в течение 12 час. при 110° (опыты 1б—5б) [9, 11] (табл. II.1). Иониты, синтезированные в одну стадию (а), обладали более высокими коэффициентами набухания, чем иониты, полученные в две стадии (б).

Эквимолярное соотношение фенола и кислоты, по данным авторов [9, 11], является неблагоприятным, так как приводит к получению ионита с меньшей обменной емкостью: на 12—19% от максимально достигнутой. Авторы считают, что при указанном соотношении часть фенола вступает в реакцию с формальдегидом; это обнаруживается по помутнению сульфомассы после прибавления к ней формальдегида вследствие образования несульфирированной смолы.

В кислой среде фенол реагирует с формальдегидом более быстро, чем фенолсульфокислота, содержащая в молекуле заместитель второго рода, причем расход формальдегида, по мнению авторов, составляет 1,5 моля на 1 моль C_6H_5OH , т. е. для образования нерастворимого продукта из фенолсульфокислоты формальдегида оказывается уже недостаточно. Действительно, выход ионитов 1а и 1б при эквимолярном соотношении C_6H_5OH и H_2SO_4 — относительно самый низкий.

Кривые потенциометрического титрования по методу отдельных павесок [18, стр. 154; 9, 11] для ионитов (рис. II.1) аналогичны

Таблица 11.1

Свойства ионитов на основе *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида в зависимости от соотношения фенола и серной кислоты [11]

Номера опытов	Количество серной кислоты, в молях на 1 моль фенола	Время гелеобразования, час.	Выход ионита, % от фенола	Содержание серы Q_S , вес. %	Обменная емкость, мг-экв. г		K_n
					E_S	$E_{SO_3H(d)}^{Na}$	
1а	1.00	9	137.6	8.93	2.80	2.84	2.95
2а	1.25	7	153.5	9.55	2.98	3.08	3.02
3а	1.50	5	148.3	9.52	2.97	3.09	3.02
4а	1.75	3	139.3	9.78	3.05	3.12	2.99
5а	2.00	2	131.3	10.25	3.20	3.18	3.18
1б	1.00	9	160.7	8.10	2.53	2.50	2.04
2б	1.25	7	166.9	9.19	2.81	2.80	2.05
3б	1.50	5	164.9	8.92	2.78	2.88	2.15
4б	1.75	3	164.8	9.29	2.90	2.89	2.10
5б	2.00	2	163.7	10.14	3.16	3.03	2.40

П р и м е ч а н и я. Опыты 1а—5а: 20—25°; закрытые сосуды; 31 сутки; опыты 1б—5б: те же условия, но дополнительное нагревание при 110° в течение 12 час. Молярное соотношение фенола и формальдегида 1 : 1.25. Сульфирующий агент 93.8% -я H_2SO_4 ; формальдегид — 33.0% -й раствор. Разбавление сульфомассы водой перед введением формалина; 25% от веса фенола с учетом воды, введенной вместе с серной кислотой. $E_{SO_3H(d)}^{Na}$ определяли с помощью 0.56 н. Na_2SO_4 .

кривой титрования *n*-фенолсульфокислоты. Это указывает на отсутствие карбоксильных групп.

Значения обменной емкости ионитов, вычисленные по результатам весового определения общего содержания серы (E_S), в пределах ошибки опытов, близки к значениям $E_{SO_3H(d)}^{Na}$ и показывают, что практически вся присутствующая в ионитах сера входит в состав сульфогрупп. При отношении C_6H_5OH к H_2SO_4 1 : 1.25 выход ионитов был самым высоким, но при дальнейшем увеличении количества серной кислоты он понижался, причем в большей степени для ионитов, полученных при комнатной температуре.

Авторы предполагают, что в присутствии избытка серной кислоты гидролитическое отщепление сульфогрупп при комнатной температуре (а следовательно, и образование спиртовых продуктов) затруднительно. Продукт поликонденсации содержит большое количество низкомолекулярных сульфокислот, которые при промывке ионитов водой переходят в раствор и тем самым снижают выход ионита.

Выход ионитов группы «а» ниже выхода ионитов группы «б» (приблизительно на 16%), что естественно, поскольку при повышенной температуре трехмерная поликонденсация протекает более полно и иониты отличаются сравнительно небольшим содержанием растворимых продуктов. От присутствия последних

в ионитах «а» (вероятно, лишь в первых циклах обмена) в значительной мере зависят более высокие по сравнению с ионитами «б» значения обменной емкости. У полученных при комнатной температуре ионитов наблюдается понижение обменной емкости и коэффициента набухания в результате последующего нагревания при 110° в продолжение 12 час., однако K_h понижается в значительно большей степени, чем $E_{SO_3H(d)}^{Na}$. В среднем у ионитов 2б—5б по сравнению с ионитами 2а—5а K_h понижается на 32%, а $E_{SO_3H(d)}^{Na}$ всего на 7%.

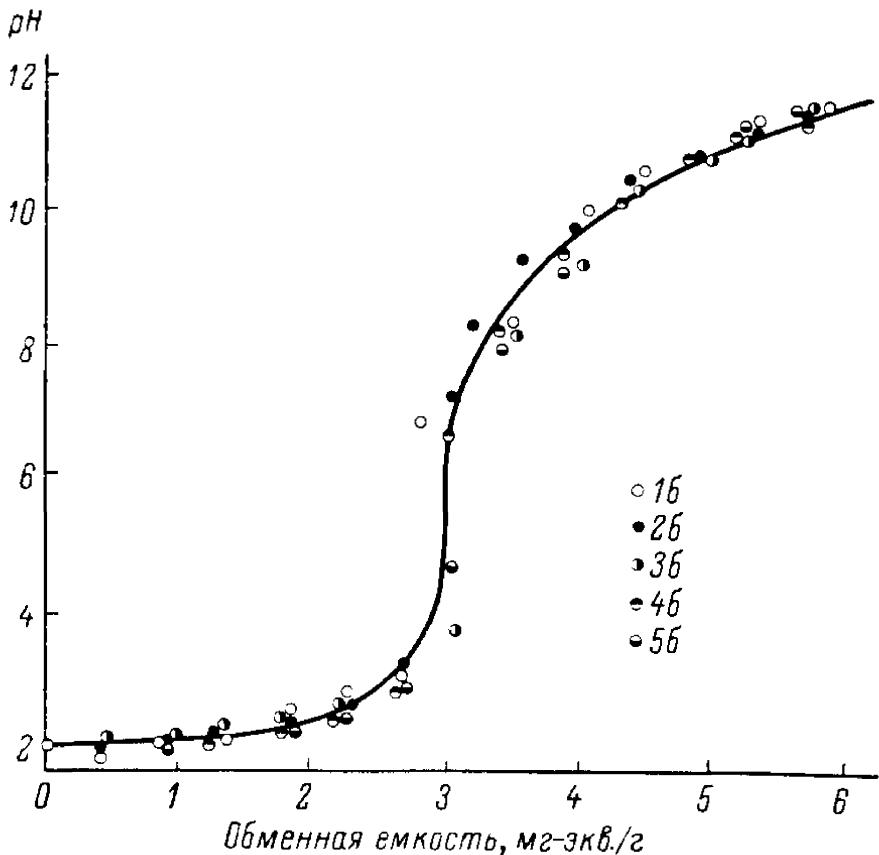


Рис. II.1. Кривые потенциометрического титрования ионитов (серии б, табл. II.1) на основе *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида, полученных при различных соотношениях фенола и сульфирующего агента [11].

Если сульфирование проводится при большом недостатке серной кислоты (например, 0.75 моля на 1 моль C_6H_5OH), то продукт поликонденсации с формальдегидом представляет неоднородную смесь [7, 11], содержащую непросульфирированную смолу. Следует указать, что дополнительное введение фенола в кислую реакционную смесь, как это рекомендуется некоторыми авторами для получения нерастворимого продукта поликонденсации [19, 20], является излишним, а при введении относительно большого количества фенола может быть получен только неоднородный продукт [11, 13]. В редких случаях исследователи применяют количества серной кислоты, большие, чем 1.25 моля на 1 моль C_6H_5OH , например 2.0 моля [21]. Обычно сульфири-

вание фенола проводят при 95—100° в продолжение 2—4 час. [4, 5, 7, 12, 14]. В этих условиях основным продуктом реакции является *n*-фенолсульфокислота [22]. По данным [13], сульфирование фенола при молярном соотношении $C_6H_5OH : H_2SO_4 = 1 : 1.2$ и температуре 100° в течение 5, 30 и 100 мин. протекает на 85, 92 и 95%.

По другому способу, предложенному для получения *n*-фенолсульфокислоты [23, стр. 83], сульфирование фенола проводится равным ему по весу количеством 98%-й H_2SO_4 в продолжение 10 час. при 140° ($\pm 10^\circ$). После дополнительного прибавления кислоты нагревание продолжается еще 4 часа. Всего вводят 1.1 моль H_2SO_4 на 1 моль C_6H_5OH . Можно полагать, что и в этих условиях проведения реакции основным продуктом является *n*-фенолсульфокислота, так как уже при температуре сульфирования 100° смесь изомеров содержит не более 10 вес. % *o*-фенолсульфокислоты [24, стр. 43]; дисульфокислоты образуются при той же температуре только при большом избытке серной кислоты [24, стр. 45], образование же в реакционной смеси сульфонов протекает в значительных количествах только при температурах выше 160° [13]. Тем не менее продолжительное нагревание сульфомассы при 140° не необходимо, более того, оно может вызвать окислительную деструкцию продуктов сульфирования. По первоначальному варианту получения сульфофенольного ионита [25] смесь равных по весу количеств фенола и 98%-й H_2SO_4 предлагается нагревать при еще более высокой температуре, а именно при 160° в течение 10 час.

Предлагается также [26, стр. 196] смесь равных весовых частей фенола и концентрированной серной кислоты (или дымящей серной кислоты с низким содержанием свободного SO_3) нагревать при 135° в течение 4 час. Неоднородность ионита, полученного по прописи [25], и присутствие в нем включений с низкой механической прочностью некоторые авторы [27] объясняют чрезмерно высокой температурой сульфирования фенола, приводящей к образованию продуктов побочных реакций.

Иногда для поликонденсации с формальдегидом используют выделенную из сульфомассы *n*-фенолсульфокислоту. По одному из способов [19] фенол сульфировали концентрированной серной кислотой (на 1 вес. ч. C_6H_5OH 1.1 вес. ч. H_2SO_4) при 90—95° в течение 4 час. с последующей нейтрализацией сульфомассы карбонатом свинца. После удаления солей дисульфокислот и *o*-сульфокислоты $C_6H_5(OH)$ свободную сульфокислоту получали пропусканием сероводорода в водный раствор свинцовой соли с последующим упариванием фильтрата. Выход кислоты составлял 57% от теоретического. Получение ионитов производили в присутствии серной (98%-й) или фосфорной (88%-й) кислот. Фенолсульфокислоту (и фенол) и катализатор нагревали в колбе до 80° и затем добавляли 38%-й CH_2O . Образовавшийся гель дополнительно нагревали 5 час. при 105—110°.

Свойства ионитов на основе *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида [19]

$C_6H_5(OH)SO_3H$, вес. ч.	Количество компонентов					Время от начала нагревания до на- чала образования ионита, час.	СОЕ N_A , мг-экв./г	
	C_6H_5OH	CH_2O	H_2SO_4	H_2O				
вес. ч.	в молях на 1 моль	вес. ч.	в молях на 1 моль	вес. ч.	в молях на 1 моль	вес. ч.		
5	5	1.85	10	4.40	4	1.42	1	0.65
6	4	1.24	10	3.67	4	1.18	1	0.86
7	3	0.80	10	3.14	4	1.02	3	1.02
8	2	0.45	10	2.76	4	0.86	7	1.18
9	1	0.21	10	2.46	4	0.78	10	1.33
10	0	—	10	2.20	4	0.70	15	0.94

Примечание. СОЕ определяли по 1 н. $NaCl$.

Авторами были получены иониты с низкой обменной емкостью (табл. II.2), что прежде всего следует объяснить (как это будет видно из дальнейшего материала) введением в реакционную смесь большого избытка формальдегида. Можно добавить, что для ионитов приводятся в качестве характеристики значения СОЕ, т. е. величины, более низкие, чем значения E_{SO_3H} (см. гл. III).

В опытах [19] не доказаны преимущества способа получения сульфоионитов на основе выделенной из сульфомассы *n*-фенолсульфокислоты. Кроме того, для получения нерастворимых соединений в кислой среде не требуется введение свободного фенола.

Следует заметить, что поликонденсация при 105–110° в присутствии значительных количеств серной кислоты (на 1–5 вес. ч. C_6H_5OH 4 вес. ч. концентрированной H_2SO_4) должна сопровождаться трудно контролируемым сульфированием большей части этого дополнительно введенного фенола. Это должно привести к изменению молярного соотношения компонентов смеси, что дает возможность лишь приблизительно судить об истинных причинах изменения обменной емкости ионитов.

Другие авторы [28, 12] также считают, что для получения ионитов со стандартными воспроизводимыми свойствами следует применять выделенную из сульфомассы *n*-фенолсульфокислоту. Так, например, [12] рекомендуют проводить поликонденсацию предварительно полученной *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида при молярном соотношении исходных компонентов, равном 1 : 2, при 100° в продолжение 2 час. с дополнительным нагреванием смолы в термошкафу в течение 8 час. Обменная емкость ионита (E_S) составляет 1.8 мг-экв./г. При снижении температуры начальной стадии конденсации до 70–80° процесс удлиняется

на 6 час., однако E_s возрастает до 2.3 мг-экв./г, т. е. составляет значительно более высокую величину, чем указано ранее [19].

Не вызывает сомнения, что для изучения реакционной способности изомерных сульфокислот фенола, в частности *n*-фенолсульфокислоты, а также механизма образования и свойств ионобменных сорбентов на их основе получение индивидуальных сульфокислот является необходимым [12, 19, 20, 29]. При этом следует иметь в виду, что выделение отдельных компонентов из сульфомассы является трудоемким процессом, связанным с неизбежными потерями [19]; это, естественно, должно значительно снизить выход ионитов (от исходного фенола). Сульфирование фенола в производстве ионитов проводится в условиях, обеспечивающих преимущественное получение *n*-фенолсульфокислоты. При температуре реакции 95—100° и избытке серной кислоты образовавшаяся при более низких температурах *o*-фенолсульфокислота переходит в *n*-изомер, в то время как 2,4-дисульфокислота может присутствовать лишь в небольших количествах. Иониты на основе выделенной из сульфомассы *n*-фенолсульфокислоты, по-видимому, не обладают преимуществами перед ионитами, полученными непосредственно из сульфомассы ни по выходу, ни по важнейшим их показателям [27].

Введение формальдегида даже в доведенную до комнатной температуры сульфомассу, если не приняты надлежащие меры, сопровождается сильным и быстрым разогреванием и вскипанием смеси и резким повышением ее вязкости. Это крайне затрудняет или делает невозможным перемешивание смеси. Процесс не поддается контролю, возможно выбрасывание массы из реакционного сосуда и быстрое образование неоднородного (в результате местных перегревов) нерастворимого продукта. Для предотвращения разогревания сульфомассы перед введением в нее формалина применяют сильное охлаждение реакционной смеси [12, 21, 30] или разбавление ее водой, например, в количестве: 24 [26]; 30 [31]; 50 [23, стр. 83]; 80 [6] и т. д. вес. ч. на 100 вес. ч. сульфомассы. Предложенный в работе [19] способ введения формалина в неразбавленную водой нагретую до 80° реакционную смесь, содержащую кислый катализатор, рекомендовать не следует.

По данным работы [7], изменение концентрации фенолсульфокислоты за счет изменения количества воды, прибавляемой к сульфомассе перед введением в нее формалина, до 65 вес. ч. на 100 вес. ч. сульфомассы не влияет в изученных пределах на обменную емкость ионитов (табл. II.3). При большом разбавлении (65—130 вес. ч. воды на 100 вес. ч. сульфомассы) образование геля при комнатной температуре очень сильно замедляется [7, 13].

При поликонденсации с формальдегидом выделенной из сульфомассы *n*-фенолсульфокислоты реакцию можно проводить в присутствии соляной или фосфорной кислоты [5] или совсем не вво-

Влияние разбавления сульфомассы (фенолсульфокислота + серная кислота) на обменную емкость ионитов [7]

Количество воды (вес. ч.), добавлен- ное к 100 вес. ч. сульфомассы	СОЕ ^{Ca} [32], мг-экв./г	
	ионит получен на- греванием при 100° в течение 20 час.	ионит получен при ком- натной температуре за 14 суток
0	2.31	—
10.8	2.25	2.17
21.7	2.30	2.23
32.5	2.18	2.23
43.5	2.20	2.23
54.5	2.30	—
65.0	2.33	Гель не образовался даже через 28 суток.
130	—	

Приимечании. Молярное соотношение $C_6H_5OH : H_2SO_4 = 1:1.15$;
 $C_6H_5OH : CH_2O = 1:1.25$.

дить катализатор, поскольку сама сульфокислота катализирует процесс поликонденсации и, кроме того, всегда содержит небольшое количество серной кислоты [25, стр. 173]. С увеличением количества серной кислоты в реакционной смеси скорость поликонденсации возрастает. Применение в качестве катализаторов карбоновых (уксусной и др.) кислот, по-видимому, дает худшие результаты и при этом получаются порошкообразные продукты [33, стр. 173].

Как уже отмечалось, для выяснения закономерностей синтеза сульфофенольных ионообменных сорбентов в кислой среде работы [7—11] представляют большую ценность, в особенности при решении таких принципиально важных вопросов, как возможность регулирования степени поперечной связанности сульфофенольных ионитов и выяснение причин десульфирования ионитов в процессе их получения. Как справедливо отмечают авторы [7], на основании более ранних описаний патентов и отдельных прописей, касающихся получения сульфофенолформальдегидных ионитов в кислой среде, нельзя получить представление, какие факторы (концентрация и соотношение компонентов, условия поликонденсации) оказывают решающее влияние на свойства ионитов, а какие являются второстепенными. К числу возможных причин десульфирования ионитов следовало отнести [8, 11] десульфирующее действие повышенной температуры поликонденсации, гидролиз *n*-фенолсульфокислоты и действие формальдегида на сульфогруппы.

Поликонденсация *n*-фенолсульфокислоты с формальдегидом может происходить как при повышенной, так и при комнатной температуре. Имеются указания [2, стр. 351], что при пониженных

температурах поликонденсации в реакцию вступает только более реакционноспособный изомер — *n*-фенолсульфокислота. При пониженных температурах можно получить светлоокрашенные иониты, и при должных мерах предосторожности (хранение в воде в хорошо закрытых сосудах) длительно сохраняющие светлую окраску [30].

Таблица II.4

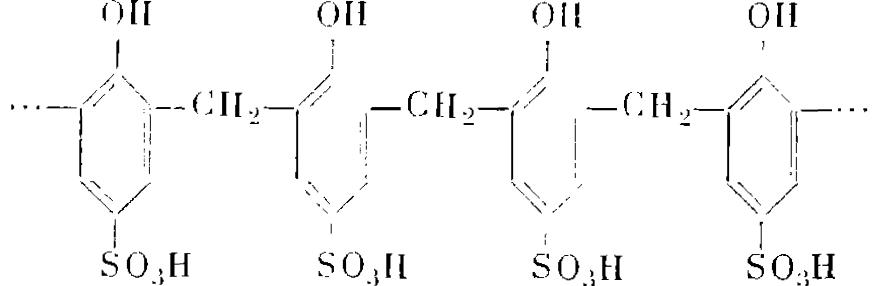
Свойства ионитов на основе *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида в зависимости от соотношения компонентов [11]

Номера опытов	Количество формальдегида, в молях на 1 моль фенола	Время гелеобразования, час.	Выход ионита, % от фенола	Содержание серы Q_S , вес. %	Обменная емкость, мг-экв./г		K_B
					E_S	$E_{Na SO_3 H}^N$ (д)	
1а	1.00	6	134.4	10.07	3.14	3.09	4.55
2а	1.25	7	152.4	9.56	2.98	2.99	3.21
3а	1.50	9	150.9	9.19	2.86	2.86	2.98
4а	1.75	12	149.0	8.58	2.67	2.73	2.91
5а	2.00	14	135.1	8.41	2.53	2.61	3.21
6а	2.25	18	125.3	7.54	2.23	2.46	3.49
1б	1.00	6	149.8	10.96	3.42	3.43	3.59
2б	1.25	7	168.4	8.91	2.78	2.78	2.05
3б	1.50	9	160.0	6.26	1.95	2.05	1.68
4б	1.75	12	157.4	5.06	1.58	1.62	1.51
5б	2.00	14	154.1	4.31	1.34	1.35	1.46
6б	2.25	18	151.7	3.32	1.04	1.23	1.38

П р и м е ч а н и я. Условия конденсации в опытах 1а—6а и 1б—6б те же, что в опытах 1а—5а и 1б—5б (табл. II.1, стр. 101). Молярное соотношение фенола и серной кислоты 1 : 1.15. Разбавление водой до введения CH_3O — 25 вес. ч. воды на 100 вес. ч. фенола. Разбавление формалина водой из расчета, чтобы в каждом образце было то же количество воды, что и в опыте 6. $E_{Na SO_3 H}^N$ (д) определяли с помощью 0.5% н. Na_2SO_4 .

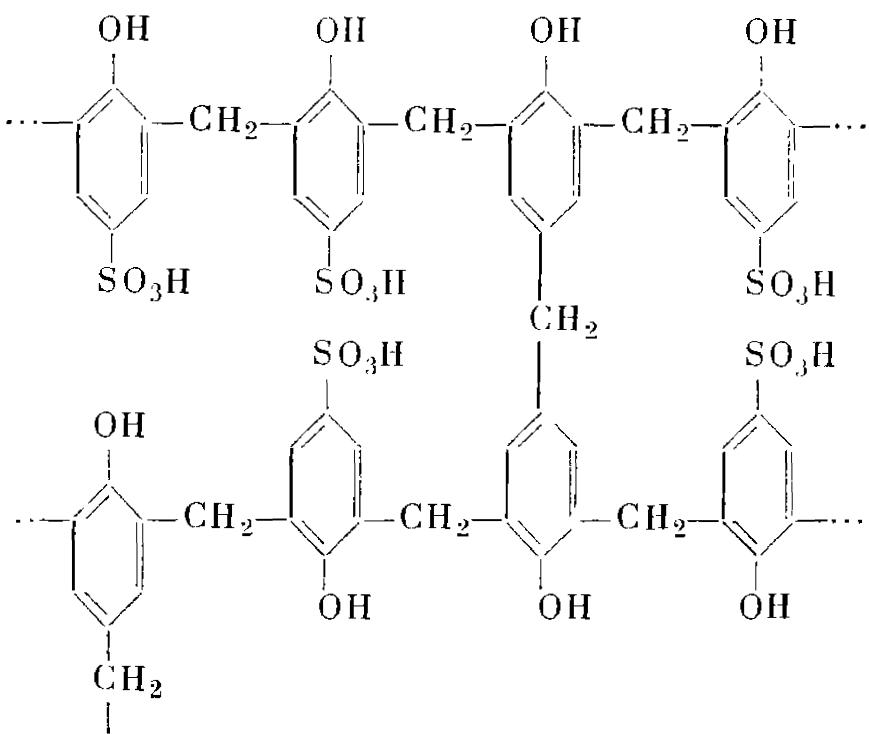
В опытах 1а—6а (табл. II.4) было наглядно показано, что для отщепления сульфогрупп повышенная температура реакции не является обязательным условием [11]. Полученные при комнатной температуре иониты обладают низкой механической прочностью и относительно высокой набухаемостью. Поскольку в составе ионитов, по-видимому, сохраняется некоторая часть линейных продуктов поликонденсации фенолсульфокислот с формальдегидом, иониты до некоторой степени растворимы в щелочах. Все сказанное ни в какой степени не исключает исследований подобных ионитов в лабораторной практике, и они особенно удобны для хроматографического разделения ионов ввиду возможности получения на колонке хорошо различимых цветных зон [30].

n-Фенолсульфокислота является бифункциональным соединением. В качестве промежуточных продуктов поликонденсации *n*-фенолсульфокислоты с формальдегидом образуются растворимые сульфокислоты вида



в которых отсутствуют незамещенные атомы водорода в *o*- или *n*-положениях к фенольным гидроксилам.

Структуру нерастворимых сульфокислотных полимеров можно представить следующим образом:



Очевидно, образование трехмерного продукта возможно при участии в реакции трифункциональных молекул фенола.

В литературе высказывались различные точки зрения на то, является ли необходимым при проведении реакции в кислой среде специальное введение в реакционную смесь с *n*-фенолсульфокислотой и формальдегидом также свободного фенола [34] или достаточные для образования нерастворимых продуктов количества фенола образуются при кислотном гидролизе *n*-фенолсульфокислоты [2, стр. 351; 12, 13, 19, 20]. Следует признать доказанным, что для образования нерастворимых продуктов поликонденсации *n*-фенолсульфокислоты с формальдегидом в кислой среде дополнительное прибавление фенола не требуется. Уже была отмечена возможность получения нерастворимых соединений из *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида при комнатной температуре [8, 11]. Отщепление сульфогруппы в процессе получения нонитов объясняется присущей соединениям, содержащим фенольные гидроксилы, т. е. активнейшие заместители первого рода, способностью гидролизоваться под влиянием кислот [12; 33, стр. 172].

Известно, что те сульфокислоты, которые легче образуются, легче подвергаются гидролизу [35, стр. 326]. Сульфокислоты, содержащие в ароматическом ядре аллифатические радикалы, окси- и аминогруппы, гидролизуются легче, чем сульфокислоты, содержащие атомы галогена или заместители второго рода. Хотя *o*- и *n*-фенолсульфокислоты гидролизуются сравнительно легко, *n*-изомер заметно более устойчив. Кроме того, было установлено, что гидролитическое расщепление сульфокислот происходит значительно более медленно и сопровождается большей затратой энергии, чем их образование [36, стр. 82]. В то время как *o*-фенолсульфокислота почти полностью гидролизуется концентрированной соляной кислотой при 100° за 9 час. [37], *n*-фенолсульфокислота за 7 час. при этой же температуре гидролизуется лишь на 40% [38].

Согласно [11], 0.05 н. *n*-фенолсульфокислота в тех условиях, в которых проводилась поликонденсация ее с формальдегидом, гидролиза не испытывает. Раствор *n*-фенолсульфокислоты не обнаруживал помутнения при добавлении минеральной кислоты (например, HCl) и оказывался устойчивым даже при кипячении. Автор не указывает, насколько продолжительному нагреванию при температуре кипения подвергал он раствор, и в этих условиях трудно ожидать высокой гидролитической устойчивости от *n*-фенолсульфокислоты. Но опыты при комнатной температуре в достаточной мере подтверждают, что при образовании нерастворимых продуктов поликонденсации гидролитическая неустойчивость *n*-фенолсульфокислоты не может играть решающей роли.

Низкое содержание серы в сульфофенолформальдегидных ионитах [23, стр. 83] объясняют слишком высокой температурой поликонденсации (140°), вызывающей десульфирование ионитов [20]. Невысокую по сравнению с теоретически достижимой обменную емкость сульфофенольного ионита МСФ, содержащего 7.3 вес. % серы, объясняют [12] значительным гидролизом фенолсульфокислоты при поликонденсации в водном растворе при $70-80^{\circ}$. Без сомнения гидролиз *n*-фенолсульфокислоты должен происходить и при указанных температурах, однако не повышенная температура является главной причиной отщепления сульфогрупп при получении сульфофенольных ионитов в кислой среде.

В табл. II.4 приведены данные двух серий опытов [8, 11], из которых следует, что для ионитов рассматриваемого типа содержание сульфогрупп, а следовательно, обменная емкость и степень набухания ионитов определяются соотношением *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида при одинаковых прочих условиях реакции (количество сульфирующего агента, степень разбавления водой реакционной смеси, условия нагревания нерастворимого продукта и др.). При повышении соотношения исходных компонентов (формальдегида и фенола) усиливается десульфирование, в результате чего понижается обменная емкость ионитов,

которую, как и степень набухания, можно регулировать путем изменения количества вводимого в реакцию сшивающего агента. С увеличением количества вводимого в реакционную смесь формальдегида время гелеобразования возрастает. Выход ионитов 2а—6а и 2б—6б уменьшается с увеличением количества формальдегида, причем он ниже у ионитов, полученных при комнатной температуре.

Сравнение опытов 2а—6а и 2б—6б показывает, что десульфирование продукта поликонденсации *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида, сопровождающееся образованием поперечных метиленовых связей, при комнатной температуре протекает сравнительно медленно. Этот процесс может быть значительно ускорен, если реакция производится при повышенной температуре (100—110°) или, как это показано в опытах 2б—6б, если полученные при комнатной температуре иониты дополнительно подвергаются нагреванию. По-видимому, не весь введенный в реакционную смесь формальдегид расходуется в процессе поликонденсации при комнатной температуре; он сохраняет способность принимать участие в образовании поперечных связей при более высоких температурах реакции.

При комнатной температуре реакция поликонденсации не проходит полностью, причем с увеличением количества формальдегида она замедляется. Значительная часть низкомолекулярных растворимых продуктов удаляется при промывании, уменьшая тем самым выход ионитов. Возможно также, что наряду с растворимыми соединениями образующиеся при комнатной температуре гели вследствие их очень низкой механической прочности подвергаются измельчению и с промывными водами удаляются мелкие фракции твердой смолы.

С увеличением количества формальдегида в опытах 1а—6а и 1б—6б наблюдается неуклонное понижение значений Q_s , $E_{SO_3H(d)}^{Na}$.

Небольшие расхождения в значениях обменной емкости ионитов, определенных экспериментально ($E_{SO_3H(d)}^{Na}$) и вычисленных по содержанию в ионитах серы (E_s), автор [11] объясняет ошибками опытов, с чем, по-видимому, можно согласиться, поскольку трудно найти иное толкование.

Интересно отметить, что изменения коэффициента набухания ионитов 2а—6а, синтезированных при комнатной температуре, не соответствуют снижению их обменной емкости и значения K_n колеблются в пределах 2.9—3.5. Более высокие значения K_n ионитов 6а и 6б (соответственно 3.21, и 3.49) авторы объясняют тем, что при низкой температуре и большом избытке формальдегида степень поликонденсации не особенно велика. Для полученных при повышенной температуре ионитов (серия «б») с понижением обменной емкости наблюдалось снижение набухаемости и повышение механической прочности. Механическая прочность

ионитов, полученных при комнатной температуре, была очень низкой.

Иониты 1а и 1б, синтезированные при эквимолярном соотношении *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида, отличались от других образцов своего ряда самыми большими значениями $E_{SO_3H(d)}^{Na}$, Q_s и $K_{\text{и}}$. Вместе с тем выход их был самый низкий, и можно предполагать, что они обладали самой низкой (каждый в своем ряду) механической прочностью. В отличие от других ионитов, полученных при комнатной температуре, нагревание ионита 1а при 110° в течение 12 час., т. е. переход его в ионит 1б, сопровождалось понижением коэффициента набухания и повышением выхода, что указывает на продолжающееся взаимодействие формальдегида с *n*-фенолсульфокислотой и начальными растворимыми продуктами поликонденсации. Кроме того, наблюдалось не понижение, а некоторое повышение обменной емкости продукта и содержания в нем серы.

По-видимому, за счет содержащегося в реакционной смеси избытка серной кислоты процесс дальнейшего сульфирования продолжается с большей скоростью, чем десульфирование, связанное в данном случае с действием сравнительно небольшого количества формальдегида. Естественно, что при молярном соотношении $CH_2O : C_6H_4(OH) SO_3H$, меньшим 1.0, очень трудно рассчитывать на получение нерастворимых продуктов поликонденсации. Поэтому вызывает удивление рецептура ионита, приведенная в японском патенте [21], где предлагается проводить конденсацию *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида при соотношении 1 : 0.77.

Имеются и другие указания [33, стр. 172], что образование нерастворимого продукта происходит в том случае, если на 1 моль $C_6H_4(OH) SO_3H$ вводится не менее 1 моля CH_2O .

Авторы [8, 11] указывают, что ход кривых потенциометрического титрования (рис. II.2) для всех ионитов, полученных при различных молярных соотношениях фенола и формальдегида, примерно одинаков за исключением области высоких значений pH; кроме того, кривые идентичны кривой для *n*-фенолсульфокислоты. Это указывает на отсутствие в ионитах карбоксильных групп. Некоторые особенности кривых в области высоких значений pH, по мнению авторов, связаны с тем, что фенольные гидроксили, принадлежащие ароматическим циклам, в которых содержатся сульфогруппы, обладают иными константами ионизации, чем гидроксили в циклах, не содержащих сульфогруппы. Предположения о понижении значений рK некоторой части фенольных гидроксилов в ионитах на основе *n*-фенолсульфокислоты высказывали также другие авторы [39—40]. Известно, что присутствие SO_3H -группы в *n*-положении к гидроксилу в молекуле фенола понижает рK последнего от 9.98 до 8.70 [41, стр. 126 и 129].

Авторы [11] делают заключение, что для получения ионитов, соответствующих различным требованиям по обменной емкости в сочетании с определенной степенью набухания при умеренном по возможности расходе сульфирующего агента и удовлетворительном выходе ионита, необходимо учитывать все изученные ими при получении ионитов условия синтеза. При проведении поликонденсации фенолсульфокислоты с формальдегидом в кислой среде соотношение этих компонентов является первостепенным, оно определяет свойства ионитов, прежде всего их обменную емкость и набухаемость. Приведенные данные [7—9, 11, 13] показывают ошибочность распространенного мнения, что для сульфофенолформальдегидных ионитов не существует приемлемого способа регулировки степени поперечной связанности путем изменения количества «сшивавшего» агента [42]. В работах различных авторов хотя и приводятся указания на количество вводимого в реакцию формальдегида, однако, за исключением указанных выше и некоторых описанных далее работ, совершенно не отмечается роль формальдегида как регулятора степени поперечной связанности, а соответственно и обменной емкости и набухаемости ионитов. Так, согласно различным источникам, рекомендуется вводить следующие количества формальдегида (в молях на 1 моль фенолсульфокислоты): 0.77 [21], 1.1 [27], 1—2 [43], 1.5 [30], 1.2—1.6 [33, стр. 173], 1.35 [15], 2.0 [3], 2.5—2.8 [5].

Некоторые авторы считают, что формальдегид следует вводить в несколько приемов [25, 27]. Так, например, 30%-й формалин прибавляют к сульфомассе вначале в количестве около 0.5 моля на 1 моль исходного фенола и после 30-минутного нагревания смеси при 105° вводят еще 0.7 моля водного раствора формальдегида и смесь выдерживают 10 час. при 90°.

Известны также двустадийные по температурным условиям способы поликонденсации фенолсульфокислоты с формальдегидом. Например [31], смесь указанных реагентов (1 : 1.2 моля) вначале выдерживают в течение 2 суток при комнатной температуре, а затем нагревают 3 часа при 70—80°. По описанию трудно судить о преимуществах такого способа перед обычными одностадийными высокотемпературными способами получения ионитов.

Аналогичные указанным выше [11] выводам по поводу характера взаимодействия формальдегида с *n*-фенолсульфокислотой в кислой среде содержатся в работе [13].

Из табл. II.5 видно, что при молярном отношении *n*-C₆H₄(OH)SO₃H : CH₂O = 1 : 1.3 при различных разбавлениях водой реакционной смеси и различном времени нагревания при 85° получаются иониты с обменной емкостью $E_{\text{SO}_3\text{H}(\text{д})}^{\text{Na}} = 2.7\text{--}2.8 \text{ мг-экв./г}$. При соотношении же 1 : 1.7 получаются иониты с обменной емкостью 2.3—2.4 мг-экв./г при времени нагревания 2—10 час. и с еще более низкой обменной емкостью (около 2 мг-экв./г) при времени нагревания 16—60 час. Изменением содержания формальде-

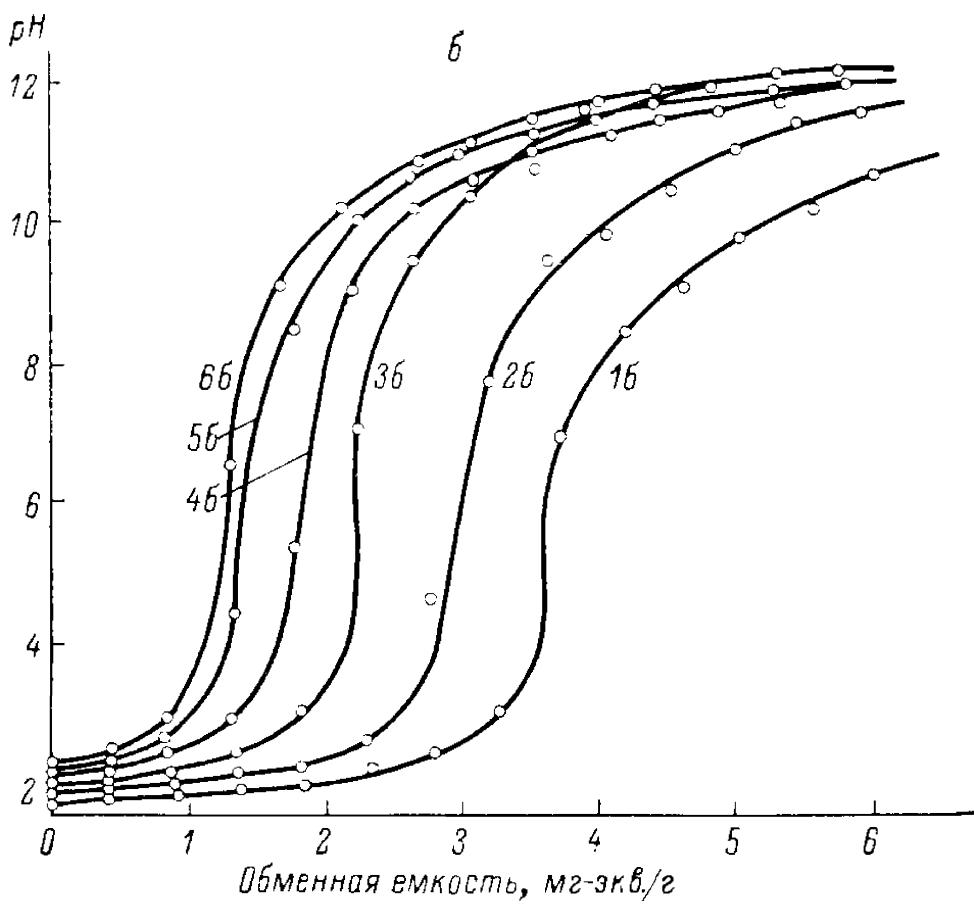
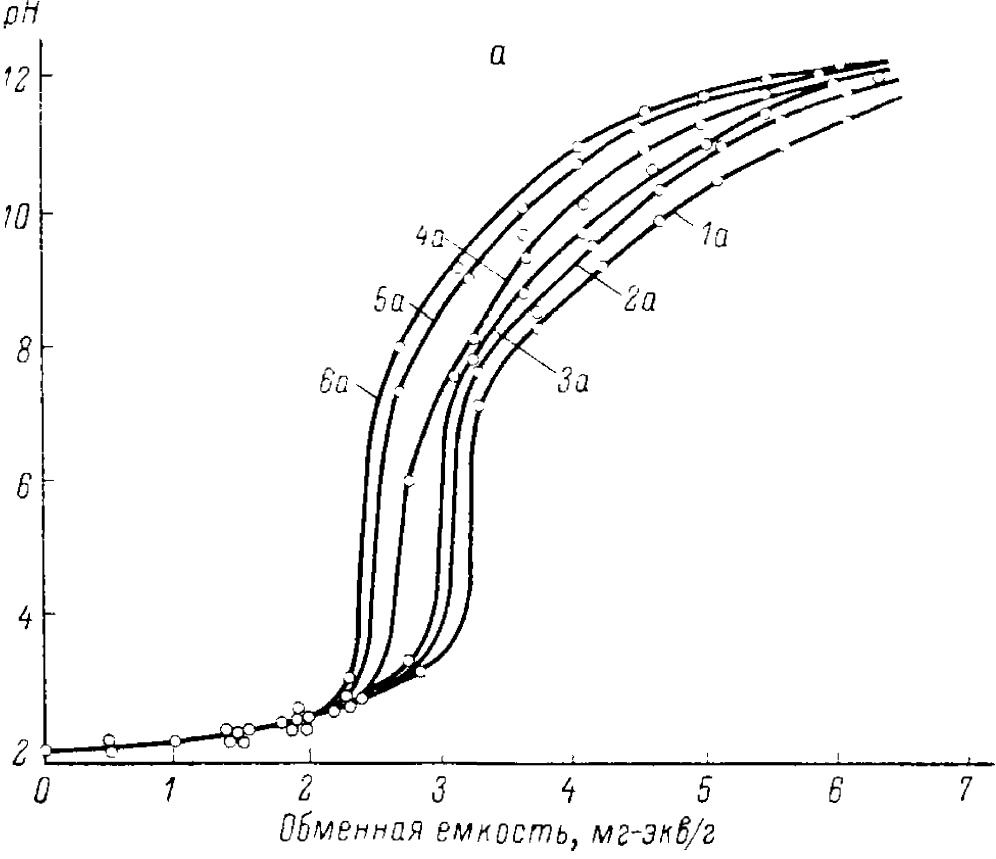


Рис. II.2. Кривые потенциометрического титрования волокон на основе *n*-фенолосульфокислоты и формальдегида, полученных при различных соотношениях фенола и формальдегида [11].

а — конденсация при 20—25° С 31 сутки; б — конденсация при 20—25° С 31 сутки с дополнительным нагреванием при 110° в течение 12 час.

Таблица II.5

**Зависимость обменной емкости ионитов на основе
n-фенолсульфокислоты от количества введенного
формальдегида и разбавления реакционной смеси [13]**

Формальдегид, моли	Вода, моли	Время нагревания до образования геля при 85°, час.	$E_{\text{Na}^+}^{\text{SO}_3\text{H}(\text{д})}$, мг-экв/т
1.3	8	2	2.75
		16	2.76
1.7	9	2	2.31
		16	1.95
1.3	15	4	2.81
		34	2.70
1.7	16	4	2.38
		34	2.02
1.3	30	10	2.84
		61	2.70
1.7	31	10	2.32
		61	2.05

Примечание. На 1 моль C_6H_5OH вводили 1.2 моля H_2SO_4 .

гида в реакционной смеси в большей степени, чем изменением содержания других компонентов, следует объяснить изменение обменной емкости ионитов также в опытах, описанных в статье [19].

К подобным же результатам пришли авторы работ, относящихся к получению ионитов на основе сульфокислот фенолформальдегидных новолаков, о чём будет сказано ниже.

Сравнительно небольшое содержание серы в ионитах МСФ [12] (7.3%; $E_S = 2.28$ мг-экв./г) следует, очевидно, с большей степенью вероятности объяснить относительно высоким отношением $CH_2O : n-C_6H_4(OH)SO_3H = 2 : 1$, чем гидролизом сульфокислоты в условиях поликонденсации при 70—80°.

В табл. II.4 указано время, необходимое для образования геля из фенолформальдегидной сульфомассы при комнатной температуре, равное в зависимости от количества формальдегида 6—18 час. Если получение ионитов проводится только при повышенной температуре, то в зависимости от температуры поликонденсации и степени предварительного разбавления сульфомассы водой образование геля может происходить за несколько минут (или даже секунд). Такой, только что образовавшийся гель непригоден для практического использования, вследствие очень высокой набухаемости и крайне низкой механической прочности.

Иониты, полученные при низких температурах (например, при 20—25°) и выдержанные при тех же температурах длительное время, как например иониты серии «а» (табл. II.1, II.4) [11], также сильно набухают, хотя и не в такой степени, как указанные выше.

В некоторых случаях (например, при извлечении больших органических ионов) требуется сильно набухающие иониты. Во многих других случаях повышенная набухаемость и сопутствующая ей обычно низкая механическая прочность ионитов создают препятствия к их использованию. После образования геля его почти всегда подвергают дополнительному нагреванию в условиях, позволяющих по возможности уменьшить десульфирование ионита и избежать его окисления и в то же время способствующих повышению обменной емкости. Как правило, нагревание геля производят в присутствии избытка сульфирующего агента, так как предварительная промывка водой и водными растворами непрочного и сильно набухающего геля является трудоемкой операцией, связанной с потерями продукта. Нагревание геля производят обычно при $85-110^\circ$ в продолжение 5–12 час. [5, 7, 8, 11, 14, 19, 23, 25, 26]. Имеются указания, что дополнительное нагревание геля в присутствии избытка неудаленного сульфирующего агента можно производить при более высоких температурах (до 200°), в токе инертного газа [43].

Как видно из табл. II.4, в тех случаях, когда молярные отношения $\text{CH}_2\text{O} : n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_3\text{H} > 1$, дополнительное нагревание ионитов при 110° , получаемых при комнатной температуре, приводит к значительному понижению их коэффициентов набухания. Для уменьшения набухания ионообменных гелей, синтезируемых при поликонденсации фенолсульфокислот с формальдегидом в большем, чем эквивалентное, количестве, предложен способ [44], заключающийся в обработке геля большим количеством горячей концентрированной соляной, серной или фосфорной кислот. Возможно, что действие сильных минеральных кислот вызывает дальнейшие процессы поликонденсации растворимых сульфокислот полиметиленполифенолов с формальдегидом с дополнительным образованием сшитых мало набухающих макромолекул.

Способ получения сульфофенолформальдегидного ионита в кислой среде разработан и описан группой советских исследователей [15]. По этому способу сульфирование фенола проводят с помощью олеума, содержащего 29% свободного SO_3 в реакторе из нержавеющей стали, снабженном якорной мешалкой, рубашкой для нагрева и охлаждения и нижним штуцером для слива. Олеум в количестве 1.1 т заливают из мерника, после чего в реактор вводят 0.75 т расплавленного фенола с такой скоростью, чтобы температура смеси не стала большей $100-105^\circ$. Таким образом, на 1 моль $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ приходится 1.5 моля SO_3 (из этого количества около 0.6 молей свободного SO_3). После дополнительного перемешивания при той же температуре в течение 1 часа охлажденную до 60° массу переводят в другой реактор, куда при температуре, не превышающей $40-45^\circ$, сильном перемешивании и охлаждении медленно прибавляют 807 л 40%-го CH_2O (1.35 моля CH_2O на

1 моль C_6H_5OH). По окончании прибавления формалина смесь перемешивают еще 30 мин., добавляют пыль, образовавшуюся при размоле предыдущей партии ионита, и переводят смесь в эмалированные противни, которые обогревают паром при 100° в течение 1—2 час. в специальных камерах, снабженных вентиляцией. Измельченную на куски размером 15—20 мм смолу выдерживают в башне на полках, обогреваемых паром, в течение 40—45 час. при $80—85^\circ$. В заключение ионит измельчают до зерен размером 0.3—2 мм, просеивают, промывают водой и сушат. Выход сухой смолы — около 130% от исходного фенола. Обменная емкость ионита составляет (мг-экв./г): $COE^{NaOH} = 5.0$ и $COE^{Ca} = 2.5—2.6$. Насыпной вес ионита — 0.65 г/мл, а $K_w = 1.6$. Ионит стоек к действию разбавленных щелочей и крепких кислот, не являющихся окислителями. Рабочий интервал температур до 80° .

Благодаря применению относительно низких температур поликонденсации авторам [15] удалось избежать значительного снижения обменной емкости ионита,* который по этому показателю не уступает ионитам на основе предварительно полученной *n*-фенолсульфокислоты [45, стр. 146] и, согласно рекомендации авторов, является продуктом повышенного качества. По описанному способу в СССР выпускается ионит марки КУ-1 [46]. Применение в способе [15] 29%-го олеума вместо концентрированной серной кислоты, по нашему мнению, не вызывается необходимостью, особенно если учесть, что сульфирование проводится при 100° , когда вероятность процессов окислительной деструкции фенола возрастает.

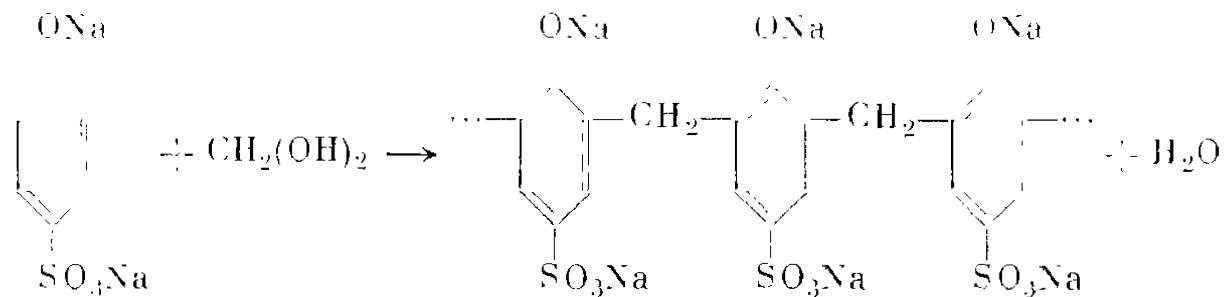
Попытки использования пылевидных отходов производства ионитов имеют безусловное оправдание, однако полученные с добавкой подобного «активного наполнителя» иониты, как правило, обладают низкой механической прочностью и дают при дальнейшем использовании еще больше отходов [2, стр. 355].

Как гранулы неправильной формы, так и сферические гранулы (глобулы) сульфокислотных ионитов, в том числе фенолформальдегидных, при помещении в воду легко подвергаются растрескиванию и измельчению. Во избежание этого гранулы рекомендуют предварительно выдерживать в растворе, содержащем более 18 вес.% ионизирующегося неорганического соединения (например, $NaCl$) с последующим постепенным разбавлением раствора водой до концентрации ниже 10%-й [47, 48].

Поликонденсация фенолсульфокислот с формальдегидом может быть проведена не только в кислой, но и в щелочной среде [2, 14, 19, 38, 49—54]; для этой цели используют почти исключительно

* Если учесть, кроме того, что авторы приводят для характеристики ионита несколько заниженное по сравнению с действительным содержанием SO_3H -групп в ионите значение обменной емкости (см. гл. III).

n-фенолсульфокислоту. В щелочной среде образуются лишь линейные продукты поликонденсации по схеме



Отщепление сульфогрупп ни за счет гидролиза, ни за счет взаимодействия сульфокислоты с формальдегидом не происходит; образование трехмерных продуктов поликонденсации сульфокислот фенола с формальдегидом может происходить только в присутствии H^+ -ионов.

Для получения трехмерного продукта поликонденсации в щелочной среде необходимо введение в реакционную смесь фенола, соотношение которого с фенолсульфокислотой может меняться в широких пределах. Однако прибавление фенола в больших количествах хотя и придает смоле достаточную механическую прочность, но одновременно способствует снижению ее обменной емкости. С другой стороны, повышение молярного отношения фенолсульфокислоты к фенолу более 1.25 понижает механическую прочность геля [2, стр. 352]. Известны указания [37], что обменная емкость ионитов, полученных в щелочной среде, также изменяется в зависимости от соотношения формальдегида и суммы количеств фенолсульфокислоты и фенола в исходной концентрационной смеси. При большом снижении количества формальдегида получаются плавкие и растворимые продукты поликонденсации.

Японские исследователи [19] считают, что сульфофенольные иониты, полученные в щелочной среде, должны обладать более высокой обменной емкостью, чем иониты, полученные в кислой среде, так как в последнем случае интенсивно протекает десульфирование фенолсульфокислоты. По [19], выделенный из нейтрализованного щелочью маточного раствора и перекристаллизованный *p*-фенолсульфонат натрия растворяли в 38%₀-м СН₂О при нагревании на кипящей бане и добавляли фенол. Когда температура раствора достигала 80°, вводили катализатор — едкий натр.* С этого момента исчисляли время, необходимое для образования геля. Полученный гель дополнительно нагревали в продолжение 5 час. при 105—110° (табл. II.6).

При сопоставлении данных, приведенных в табл. II. 2, II. 6, действительно создается впечатление, что иониты щелочной поли-

* Введение едкого патра в горячую реакционную смесь является опасной процедурой даже в лабораторных условиях.

конденсации по обменной емкости отличаются от ионитов кислотной поликонденсации. Здесь, однако, следует принять во внимание, что были использованы неблагоприятные для получения однородных нерастворимых продуктов с высокой обменной емкостью условия проведения поликонденсации в кислой среде. Опыты других авторов [12], напротив, доказывают возможность получения ионитов в кислой среде на основе выделенной из сульфомассы *n*-фенолсульфокислоты с обменной емкостью $E_{S\text{--}} = 2.3 \text{ мг-экв./г}$, а после дополнительного сульфирования ионитов — смолы с еще более высокими показателями.

Поликонденсацию фенолсульфокислоты и формальдегида можно проводить в присутствии карбоната натрия [53]. Обменная емкость синтезированного ионита при pH ниже 7 составляет 1.9—2.0 мг-экв./г и при pH > 7 может достигать в 3—3.5 раза большей величины.

Известны указания [55, стр. 58], что обменная емкость ионитов, полученных путем поликонденсации с формальдегидом фенолсульфокислот за счет десульфирования последних, не превышает 1.5—3.3 мг-экв./г (вместо 5.37 для линейного продукта поликонденсации). Авторы на основании этого заключают, что при синтезе сульфофенольных ионитов следует в состав исходных продуктов вводить свободный фенол, причем не указывают, нужно ли поликонденсацию в этом случае проводить в кислой среде или щелочной. Но в последнем случае также не имеется достаточных

Таблица II.6

Свойства ионитов на основе *n*-фенолсульфоната натрия, фенола и формальдегида [19]

Количество компонентов						K_{H^+}
C_6H_5OH	CH_3O	$NaOH$	$10 \text{ вес. ч. } C_6H_4(OH)SO_3Na$	$10 \text{ вес. ч. } C_6H_4(OH)SO_3H$	$10 \text{ вес. ч. } C_6H_4(OH)SO_3H$	
15	3.70	28	8.24	0.5	0.29	>300
15	3.70	28	8.24	2.0	1.16	84
10	2.48	20	5.88	2.0	1.16	>240
7	1.73	15	4.42	2.0	1.16	129
4	0.99	11	3.22	2.0	1.16	55
3	0.74	11	3.22	0.5	0.29	190
3	0.74	6	1.77	0.5	0.29	180
3	0.74	10	2.94	0.5	0.29	120
3	0.74	15	4.42	0.5	0.29	190

Примечание. СОЕ определяли по 1 н. NaCl.

оснований считать, что получаемые иониты должны обладать высокой обменной емкостью. Можно предполагать, что по обменной емкости те и другие иониты должны быть примерно равноценными: если в кислой среде десульфирование фенолсульфокислоты при действии на нее формальдегида приводит к образованию структурных звеньев $\left[-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}_2-\right]$, то такие же звенья обра-

зуются в щелочной среде при взаимодействии Na-соли фенолсульфокислоты со свободным (специально введенным) фенолом и формальдегидом.

Таким образом, при поликонденсации сульфофенольных ионитов в кислой среде обменную емкость и набухаемость ионитов можно регулировать путем изменения количества вводимого в реакционную смесь формальдегида. При поликонденсации в щелочной среде те же показатели ионитов должны определяться количеством добавленного фенола, способного вступать в реакцию с формальдегидом для образования поперечных связей. В каких пределах при осуществлении варианта поликонденсации в щелочной среде можно регулировать величины обменной емкости и набухаемость ионитов, пока еще не установлено.

Имеются указания [2, стр. 355], что синтезированные в кислой среде сульфофенольные иониты обладают лучшей химической и механической устойчивостью и более высокой термостойкостью, чем иониты, полученные в щелочной среде. Вполне вероятно, что это указание справедливо, если принять во внимание пониженную устойчивость фенолов и продуктов их поликонденсации с формальдегидом к окислению в щелочной среде, которое должно усиливаться при повышенной температуре.

Предлагается следующий способ получения ионита на основе *n*-фенолсульфокислоты, фенола и формальдегида в щелочной среде [14, стр. 288]: трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают на масляную баню, включают мешалку и загружают 94 г (1 моль) фенола, предварительно расплавленного, и 28 мл (51 г, 0.5 моля) концентрированной серной кислоты (малыми порциями). Смесь нагревают до 95° и поддерживают эту температуру в течение 4 час. Затем смесь, содержащую приблизительно эквимолярные количества фенолсульфокислоты и фенола, охлаждают до 50° и при непрерывном перемешивании нейтрализуют технической содой в присутствии лакмусового индикатора. К полученной кашице добавляют 40 мл (0.2 моля 20%-го раствора едкого натра и 250 мл (3 моля) 36%-го формалина; мешалку выключают и извлекают из колбы, а содержимое колбы нагревают до 95°. По достижении этой температуры состав становится прозрачным и через несколько минут превращается в гель, который выдерживают 4 часа при

100°. Мягкую гелеобразную массу извлекают из колбы, измельчают и отваждают в сушильном шкафу при 105° в течение 24 час. Выход сухого катионита в натриевой форме составляет 98—120 г. Катионит измельчают на щековой дробилке. Выход фракции с частицами диаметром 0.5—2 мм составляет около 70 г. Обменная емкость ионита $E_{SO_3H(d)}^{Na} \approx 2.8$ мг-экв./г, считая на Na-форму ионита RSO_3Na (или около 3.0 мг-экв./г, считая на H-форму RSO_3H). Степень набухания ионита 40%, насыпной вес 0.75 г/мл.

Были предложены [52, 49] сходные с описанным [14, стр. 288] способы. Вместо формалина авторы использовали параформальдегид.

По другому способу [49] эквимолярные количества C_6H_5OH и 98%-й H_2SO_4 смешивали и нагревали на водяной бане при 95° в продолжение 1 часа. Смесь нейтрализовали 20%-м $NaOH$ и добавляли избыток раствора последнего в качестве катализатора: 0.24 моля на 1 моль C_6H_5OH . Затем вводили 1 моль C_6H_5OH и параформальдегид (3.4 моля) вместе с $NaCl$ (~60 г на 94 г C_6H_5OH), который при подобного рода поликонденсациях способствует лучшей грануляции нерастворимого продукта. Реакционную смесь нагревали при тех же условиях, пока не получали гель, который далее нагревали при 100° 12 час. и при 150° 15 час. Затем смолу измельчали и после кратковременного набухания переводили в колонке путем обработки 2 н. HCl в H-форму; промывали от избытка HCl , сушили на воздухе при комнатной температуре и просеивали; обменная емкость ионита $E_{SO_3H(d)}^{Na} = 2.85$ мг-экв./г. Авторы считают, что относительное содержание сульфирированных и несульфирированных ядер в ионите равно 5:7. Содержание серы, входящей в состав неионогенных групп, было около 4.5% от общего содержания серы в ионите (примерно 0.4 мг-экв./г).

Таким образом, в способе [14, стр. 288] серная кислота прибавляется к фенолу в количестве, достаточном для образования моносульфокислоты из примерно половинного количества фенола, а вторая половина фенола должна участвовать в образовании поперечных связей. По способу [49] свободный фенол вводится после сульфирования всего количества предварительно введенного фенола. Молярное соотношение $C_6H_4(OH)SO_3H : CH_2O$ составляет в способе [14, стр. 288] 1:1.6, а в способе [49] — 1.1:3.4; обменная емкость 3.0 и 2.85 мг-экв./г, т. е. практически одна и та же.

Сопоставление показывает, что, несмотря на почти вдвое большее количество формальдегида, введенного в первом из способов, обменная емкость ионита почти не отличается от соответствующего показателя ионита, полученного по второму способу. Из приведенных результатов [14, стр. 288] следует, что не количе-

ством формальдегида должна определяться степень поперечной связанности ионитов при поликонденсации фенолсульфокислоты с фенолом и формальдегидом в щелочной среде, как это предполагают некоторые исследователи [37]. Возможно также, что количество введенного формальдегида в способе [14, стр. 288], и особенно в способе [49], является излишне большим. Вариант способа получения ионита в щелочной среде, описанный в монографии [2, стр. 353], мало чем отличается от приведенного выше варианта [14, стр. 288], принадлежащего тому же автору, но формальдегид вводится в количестве 1.45 моля на 1 моль C_6H_5OH (вместо 3 молей).

Условия нагревания нерастворимого продукта поликонденсации в приведенных способах различаются тем, что по [2, стр. 353] температура термической обработки геля не превышала 105° при общей ее продолжительности 28 час., в то время как по [49] нагревание геля проводилось вначале при 100° в течение 12 час. и затем при 150° 15 час.

Учитывая более высокую термическую устойчивость солевых форм ионитов по сравнению с Н-формой [11], можно полагать, что во втором случае повышенная температура нагревания ионита не отразилась значительным образом на его обменной емкости. Результаты опытов, приведенных в этих и других [53] работах, показывают также, что сульфофенольные иониты, полученные в щелочной среде, обладают примерно той же обменной емкостью, что и иониты, синтезированные в кислой среде. Таким образом, точка зрения авторов [19; 55, стр. 68] в отношении преимуществ ионитов щелочной поликонденсации не подтверждается. Для окончательного решения вопроса о сравнительных достоинствах сульфофенольных ионитов кислотной и щелочной поликонденсации требуется проведение систематических сравнительных опытов по изучению процесса синтеза ионитов и их характеристик. Такие опыты еще не проводились.

Был предложен [54] быстрый в значительной степени автоматизированный способ получения сульфофенольных ионитов щелочной поликонденсации, при котором в одном аппарате совмещаются важнейшие стадии процесса. Фенол сульфируют с помощью равного по весу количества 98%-й H_2SO_4 при 35° в течение 30 мин., разбавляют смесь водой ($\frac{1}{4}$ часть от веса сульфомассы), нейтрализуют 20%-м $NaOH$, вводят избыток того же раствора и фенол (каждый в количестве, равном по весу введенному вначале фенолу) и параформальдегид (около 3.5 молей на 1 моль исходного фенола). Смесь нагревают до $105-110^\circ$ и быстро переливают во вращающийся, нагретый до $90-100^\circ$ барабан, где выдерживают 3 часа при 105° и затем еще несколько часов при 160° . После выключения обогрева и снижения скорости вращения барабана смесь кусочками отваливается от стенок и измельчается.

По патенту [56], продукт щелочной поликонденсации фенол-сульфокислоты и формальдегида, полученный при молярном соотношении 1 : 1.5, смешивают в растворителе с латексом и выдерживают 10 час. при 80°. Характеристики синтезированного кationита не указаны, поэтому трудно судить о достоинствах предложенного способа.

По патенту [57], гранулированный полупродукт подвергают нагреванию (100—300°) с помощью смеси воздуха и продуктов горения топлива, подаваемого с регулируемой скоростью, причем среднее время пребывания частиц ионита в псевдоожженном слое составляет 2—20 мин. Пылевую фракцию, которая в неотвержденном состоянии удаляется из реактора струей газов, возвращают в процесс. По рассматриваемому способу обеспечивается отсутствие местных перегревов, время отверждения ионитов сильно сокращается и готовый продукт не содержит пылевых фракций.

В обычных способах изготовления ионитов в виде твердой массы (что в первую очередь касается поликонденсационных, в том числе фенольных, ионитов) дробление и помол отверженного продукта сопровождается образованием большого количества пылевидной фракции, непригодной для заполнения ионитных фильтров. После того как ионообменные материалы нашли себе новое применение в качестве катализаторов, представилась возможность для частичного использования ионитной пыли [28].

С другой стороны, иониты с зернами меньше 0.5 мм было предложено использовать для получения гетерогенных мембран [2, стр. 355].

Если гранульная полимеризация для синтеза матричных материалов на основе продуктов полимеризации винильных мономеров известна уже давно, то успехи в области гранульной поликонденсации относятся главным образом к последнему десятилетию. Этим способом, в частности, в Советском Союзе синтезирован сульфофенолформальдегидный ионит КУ-1г [58; 55, стр. 61; 46], отличающийся рядом преимуществ от ионита КУ-1, получаемого по блочному методу (например, большей фракционной однородностью и более высокой обменной емкостью в динамических условиях).

Поскольку мономеры, используемые для гранульной поликонденсации, уже содержат сульфогруппы и растворимы в воде, в качестве дисперсионной среды используют преимущественно нефтяные масла и хлорированные углеводороды. Удаление этих не растворимых в водной среде органических соединений связано со значительными затруднениями, что до известной степени ограничивает распространение гранульного способа получения ионитов путем поликонденсации.

В некоторых случаях в качестве исходных соединений для гранульной поликонденсации предпочитают использовать про-

дукты частичной поликонденсации фенолсульфокислоты и формальдегида [14, стр. 286; 59, 60]. Последующая поликонденсация, происходящая в грануляторе, протекает быстро с образованием твердых зерен.

Критической стадией процесса является желатинизация продукта, когда вязкие, еще не обладающие достаточной твердостью капельки могут слипаться в бесформенные сгустки более или менее больших размеров. В данном случае может отрицательно сказаться замедление или прекращение перемешивания даже на несколько секунд. Успешное проведение процесса каплеобразования и начальной стадии желатинизации существенным образом зависит от конструкции реактора — гранулятора и типа мешалки [55, стр. 34], интенсивности перемешивания и т. д. Гранульную поликонденсацию можно проводить с помощью как периодических [59, 61, 62], так и непрерывных методов [33, стр. 187; 63].

В случаях, когда плотность мономера значительно превышает плотность дисперсионной среды, требуется особенно интенсивное перемешивание для переведения мономера в дисперсное состояние. Рекомендуется пользоваться мешалкой специальной конструкции [64; 55, стр. 34] или в качестве дисперсионной среды использовать вместо минеральных масел тяжелые хлорированные углеводороды.

Узкий гранулометрический состав и правильная форма гранул в очень большой степени определяются близостью показателей вязкости компонентов дисперсионной системы [55, стр. 40]. Это соответствие достигается или путем подбора соотношения отдельных составляющих частей дисперсионной среды, состоящей, например, из смеси хлорпроизводных углеводородов, или (как указано выше) изменением вязкости смеси мономеров до введения в гранулятор, например их частичной поликонденсацией.

Получение частиц правильной сферической формы и заданного размера зависит от поверхностного натяжения на границе раздела поликонденсационная масса—дисперсионная среда. Когда для гранульной поликонденсации используют фенолсульфокислоту, а дисперсионной средой являются некоторые нефтяные масла, создающееся поверхностное натяжение делает излишним введение специальных регуляторов поверхностного натяжения и капли получаются правильной сферической формы [58]. При гранульной поликонденсации производных фенола, когда, например, в качестве дисперсионной среды применяют некоторые хлорпроизводные углеводороды, высшие спирты и насыщенные и ненасыщенные карбоновые кислоты, в качестве поверхностно активных веществ используют натриевые соли алифатических сульфокислот, содержащих 15—17 атомов углерода, дибутилнафталин-2-сульфоновую кислоту и т. д. Чтобы гранулы ионита приобрели гидрофильность и могли быть использованы для ионного обмена в водных растворах, требуется удаление масла с их поверхности, что весьма трудно.

Предлагалось промывать зерна горячей водой с достаточным количеством эмульгатора (мыла и т. п.) [59], водным раствором нефтяных сульфокислот [65].

В случае применения в качестве дисперсионной среды хлорированных углеводородов их можно удалять отгонкой с водяным паром [55, стр. 47]. Для удаления пленки трансформаторного масла с поверхности гранул применялась обработка горячей концентрированной серной кислотой [55, стр. 47, 59]. По мнению авторов [55, стр. 33], в этом случае не происходило гидролитического отщепления сульфогрупп и, кроме того, обменная емкость ионита несколько возрастала за счет дополнительного сульфирования.

Отличительной особенностью способа получения сульфофернольного ионита КУ-1г путем гранульной поликонденсации является то, что авторы использовали в качестве дисперсионной среды доступное и в отличие от хлорированных углеводородов нетоксичное трансформаторное масло. В реакторе предварительно подогревают до 50° при перемешивании смесь 200 вес. ч. трансформаторного масла и 40 вес. ч. формалина. После введения 60 вес. ч. сульфомассы температуру повышают до 90° и выдерживают массу в течение 5 час. По завершении реакции масло отделяют от гранул на нутч-фильтре, после чего оно может быть еще много-кратно использовано. Гранулы обрабатывают в реакторе с перемешиванием при 95° двойным по объему количеством концентрированной серной кислоты. После охлаждения реактора гранулы отделяют от серной кислоты, промывают водой и отфильтровывают. Как указывают авторы [58], полученный продукт обладает следующими характеристиками: СОЕ^{Ca} 2.8 мг-экв./г; ДОЕ^{Ca} 1300 мг-экв./л; набухаемость 3.0 мл/г; размер гранул 0.5—1.0 мм; химическая и механическая устойчивость — хорошие.

Трансформаторное масло в качестве дисперсионной среды обладает рядом недостатков [66]. При поликонденсации в составе масла происходят необратимые изменения, приводящие к накоплению в нем высокомолекулярных продуктов окисления: смол, оксикислот, асфальтенов. Поверхностно активные свойства масла при этом сильно меняются, что сказывается на размерах получаемых гранул. Следует добавить также, что даже не бывшие в употреблении масла не являются стандартными в необходимых для рассматриваемого назначения пределах.

В результате изысканий по замене трансформаторного масла на другую дисперсионную среду найдено, что лучшие результаты, по-видимому, достигаются при использовании *o*-дихлорбензола [66]. Остающийся на поверхности гранул *o*-дихлорбензол без труда удаляется отгонкой с водяным паром, и вторичному сульфированию могут подвергаться гранулы, освобожденные от остатков дисперсионной среды.

При размешивании поликонденсационной массы в инертной жидкости условия образования капель в различных точках аппарата периодического действия не идентичны, что является причиной гранулометрической неоднородности ионита. Были предложены аппараты для непрерывной гранульной поликонденсации [33, стр. 187; 66, 67].

К числу ионитов на основе *n*-фенолсульфокислоты относятся советские сульфосмолы: КУ-1, КУ-1г, МСФ, ПФСК. Ионит КУ-1 (прежнее название эспатит 1) [68, стр. 64; 69, 46] и ионит КУ-1г [46; 55, стр. 61; 58] являются промышленными продуктами.

Иониты МСФ получают на основе выделенной из реакционной смеси *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида [12, 34]; большая заслуга авторов заключается в том, что для синтеза ионитов этого типа (марки МСФ-3) ими найден экономически доступный источник получения *n*-фенолсульфокислоты: отходы производства, содержащие *n*-хлорбензолсульфокислоту [68, стр. 65].

К тому же типу сульфосмол относятся иониты ПФСК, а также ионит ОФСК, различающиеся тем, что в первом случае сульфирование фенола производится при $140 \pm 10^\circ$, а во втором — при 80° [23, стр. 83].

Для получения *n*-фенолсульфокислоты при несколько большем по сравнению с фенолом количестве серной кислоты при 90—150° образуется смесь *o*- и *n*-фенолсульфокислот, причем по мере повышения температуры содержание *n*-изомера в смеси возрастает [24, стр. 43].

Таблица II.7

Содержание серы в сульфофеополформальдегидных ионитах [71, 72]

Марка ионита	Содержание серы, вес. %		
	общее содержание Q_S	в составе SO_3H -групп (активная сера) Q_{S_a}	неактивная сера $Q_{S_b} = Q_S - Q_{S_a}$
МСФ	8.40	7.95	0.45
КУ-1	8.62	7.25	1.37
ПФСК	9.48	7.81	1.67

Из табл. II.7 видно, что, несмотря на различия в условиях получения трех сульфофеопольных ионитов, они характеризуются близкими содержаниями «активной» серы, отвечающей содержанию в ионитах сульфогрупп. Различия проявляются в содержании входящей в состав неионогенных групп «неактивной» серы, причем больше всего неактивной серы у полученной при самых высоких температурах сульфирования фенола и его поликонденсации с формальдегидом смолы ПФСК.

Обменная емкость по сульфогруппам некоторых зарубежных промышленных сульфофенольных ионитов [70]

Страна	Марка ионита	Обменная емкость, E_{SO_3H} , мг-экв./г	Фирма
США	Amberlite IR-100	1.75	Rohm a. Haas Co.
Венгерская НР	Dorolit KF	2.7	Mukey
	Mykion FG	2.8	
ГДР	Wofatit F	2.5	Farbenfabriken VEB
ФРГ	Lewatit PN	2.25	Farbenfabriken Bayer A. G.

П р и м е ч а н и е. Способ определения емкости не указан.

К числу зарубежных промышленных сульфофенольных ионитов, содержащих SO_3H -группы в ядре, относятся указанные в табл. II.8 иониты. К тому же типу, по-видимому, принадлежит ионит дауэкс-30 (Daw chemical Co., США) [73; 2, стр. 353; 74, стр. 30; 75], хотя в литературе также имеются указания (по-видимому, ошибочные), что ионит дауэкс-30 содержит SO_3H -группу в боковой цепи ароматического ядра [70; 68, стр. 205].

Иониты на основе *o*- и *m*-фенолсульфокислоты и формальдегида

Из трех изомеров фенолсульфокислоты наибольший интерес для получения ионитов представляет *n*-фенолсульфокислота, более устойчивая к гидролизу, чем образующийся одновременно при действии сульфирующих агентов на фенол *o*-изомер. По вопросу о возможности использования *o*- и *m*-сульфокислот фенола для получения ионитов в литературе имеются разноречивые сведения.

По данным одних исследователей [20], в противоположность *n*-фенолсульфокислоте *o*- и *m*-кислоты не образуют смелообразных продуктов при поликонденсации с фенолом и формальдегидом. Авторы применяли как кислые, так и щелочные катализаторы (HCl , H_2SO_4 , NH_3 , $NaOH$) в различных количествах (1.5—10 вес.-% к фенолсульфокислоте).* Реакцию проводили при температуре от 20 до 90° в продолжение 4—96 час. Во всех опытах соотношение числа молей фенолсульфокислоты и формальдегида

* Количество вводимого в реакционную смесь фенола авторы не указывают.

составляло 1 : 1.5. Смолообразных продуктов ни в одном случае получено не было. Авторы считают, что между фенольным гидроксилом и сульфогруппой в указанных соединениях образуется водородная связь, что парализует влияние гидроксильной группы на реакционную способность атомов водорода фенильного радиала. Энергия внутримолекулярной водородной связи убывает по мере перемещения сульфогруппы из *o*- в *n*-положение.

Точку зрения авторов [20], по-видимому, разделяют некоторые другие исследователи [7], хотя они признают, что для получения однородной сульфофенольной смолы допустимой является примесь *o*-изомера к *n*-изомеру [8].

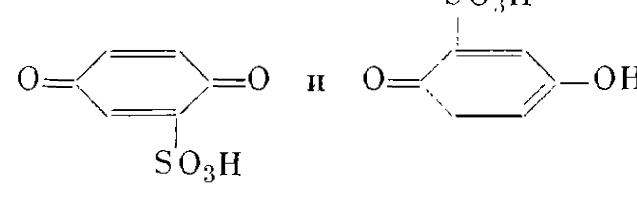
О синтезе сорбента на основе *o*-фенолсульфокислоты, так называемого ионита ОФСК, сообщается в монографии [23, стр. 84]. Ионит получается сульфированием фенола при 80° в течение около 10 час., что, по мнению автора, способствует в основном образованию *o*-фенолсульфокислоты. В сульфомассу вводят формалин и реакционную смесь нагревают до 70—80°. Полученный гель дополнительно нагревают примерно при 100° в продолжение 4—5 час. Автор указывает, что по своим свойствам ионит ОФСК близок к иониту на основе *n*-фенолсульфокислоты (ПФСК), полученному при более высокой температуре сульфирования фенола ($140 \pm 10^\circ$), но несколько уступает иониту ПФСК по обменной емкости.

Как было справедливо указано [20], предложенный способ получения ионита ОФСК не дает гарантий, что для поликонденсации с формальдегидом действительно используется *o*-фенолсульфокислота. Нагревание фенола с избытком серной кислоты (110% по весу) при 80° создает благоприятные условия для изомеризации *o*-изомера фенолсульфокислоты в *n*-изомер. Исследование количественного состава сульфомассы не производилось; тем более не проводилось выделение отдельных изомеров фенолсульфокислоты. По-видимому, сульфирование фенола при 80° в течение 10 час. приводило к получению смеси фенолсульфокислот, но со значительным преобладанием в ней *n*-изомера. Известно [76, стр. 16], что только непродолжительное сульфирование фенола при 100° с помощью концентрированной серной кислоты приводит к получению смеси, в которой преобладает *o*-фенолсульфокислота, скорость образования которой наибольшая. Затем в реакционной смеси устанавливается равновесие между фенолом, обеими изомерными сульфокислотами и серной кислотой. Если сульфирование при 100° продолжается 24 час., то получается практически только *n*-изомер. В самых благоприятных условиях сульфирования фенола при 0—5° *o*-изомера получается не более 40 вес. %, причем при 100° это количество снижается до 10 вес. % при одновременном возрастании количества *n*-изомера до 85 вес. % [22]. Вполне вероятно, что преобразование *o*-изомера в *n*-изомер может быть только в условиях, делающих возможным гидролиз и вторичное

сульфирование; прямой перегруппировки, по-видимому, не происходит [77, стр. 83].

С другой стороны, сообщается о получении смолообразных продуктов поликонденсации каждого из трех изомеров фенолсульфокислоты при поликонденсации с фенолом и формальдегидом в щелочной среде [51]. На 1 моль натриевой соли фенолсульфокислоты было взято 3.7 моля фенола и 8.7 молей формальдегида (в 38%-м водном растворе). В качестве катализатора применяли карбонат натрия: 7 вес.% от фенолсульфокислоты (5 н. раствор Na_2CO_3). Поликонденсацию проводили в продолжение 0.5 часа на водянной бане с последующим частичным испарением раствора в течение некоторого (не указанного) времени при тех же условиях до начала гелеобразования, после чего нерастворимый продукт выдерживали при 60° трое суток. Обращают на себя внимание чрезмерно большие количества фенола и формальдегида по сравнению с фенолсульфокислотой. Кроме того, нагревание *o*-фенолсульфокислоты на водянной бане с большим количеством водного раствора реагента (CH_2O) могло сопровождаться значительным гидролизом сульфокислоты. Тем не менее автор указывает, что им были получены иониты на основе всех изомеров.

Отличительной особенностью *o*-фенолсульфокислотного ионита являлась его повышенная по сравнению с теоретической (т. е. отвечающей содержанию серы) обменная емкость [78]. Это объясняют [78] повышенной кислотностью фенольных гидроксильных групп, также принимающих участие в ионном обмене даже тогда, когда значения pH составляют 2—3. Такая активация OH-групп не наблюдается для продукта сульфирования гидрохинона, содержащего SO_3H -группу также в *o*-положении к фенольному гидроксилу. Автор высказывает предположение [78], что продукт поликонденсации гидрохинонасульфокислоты с формальдегидом в щелочной среде содержит циклы хиноидной или полухиноидной структуры



в которых фактически отсутствуют фенольные гидроксилы в *o*-положении к сульфогруппе.

Румынские ученые [79, 80] наряду с ионитом на основе *n*-фенолсульфокислоты (ионит F₄S), получили иониты на основе *o*-фенолсульфокислоты — при поликонденсации с формальдегидом в кислой среде (ионит F₂S) и при поликонденсации с фенолом и формальдегидом в щелочной среде (ионит FF₂S). Время, необходимое для получения смол, колеблется от 1 до 2 час. в зави-

симости от природы групп, связанных со смолой, от их положения, от природы катализатора, а также от присутствия или отсутствия фенола. К сожалению, авторы не сообщают более подробно, в каких условиях проводилась поликонденсация, и поэтому вопрос об условиях, необходимых для получения нерастворимых смол из *o*-фенолсульфокислоты, остается недостаточно выясненным.

К аналогичным выводам в отношении повышенной обменной емкости ионитов на основе *o*-фенолсульфокислоты пришли польские ученые [2, стр. 351], причем было указано, что SO_3H -группа, расположенная в *o*-положении к фенольной гидроксильной группе, вызывает значительное увеличение степени диссоциации последней. В то же время указывается, что при определенных условиях поликонденсации (например, при избытке серной кислоты) из *o*-фенолсульфокислоты и формальдегида могут быть получены также продукты, идентичные продуктам на основе *n*-фенолсульфокислоты, что рассматривается как подтверждение выводов [20] о неизбежной изомеризации *o*-изомера фенолсульфокислоты в *n*-изомер в сернокислотной среде при температурах 80° и выше. Авторы [20] показали, что при температуре поликонденсации $20-90^\circ$ количество серной кислоты в реакционной смеси в пределах 1.5–10 вес. % от исходного фенола и молярном отношении $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} : \text{CH}_2\text{O} = 1 : 1.5$, из возможных изомеров фенолсульфокислоты реакционноспособным является только *n*-изомер. Поликонденсация *o*-фенолсульфокислоты с формальдегидом в кислой среде в этих опытах проводилась при температуре не выше 40° . Тем больший интерес должны представлять результаты опытов получения ионитов на основе *o*-фенолсульфокислоты [51, 78–80; 2, стр. 354], отличающихся более высокой обменной емкостью по сильнокислотным группам, чем это соответствует содержанию в них серы. Для ионитов на основе *n*- и *m*-фенолсульфокислот такой аномалии не наблюдается, о чём, в частности, можно судить по данным, приведенным в статьях [78, 80] (рис. II.3).

Прямая, выражающая зависимость обменной емкости ионита на основе *o*-фенолсульфокислоты от содержания серы, проходит выше теоретической прямой, построенной в соответствии с уравнением $Q_s = 3.2E_{\text{SO}_3\text{H}}$. Отсюда следует, что фенольные гидроксилы в ионите отличаются повышенной кислотностью и принимают участие в реакции ионного обмена при значениях рН около 2–3, т. е. когда «обычные» фенольные гидроксилы еще не активны. Этот факт очень интересен, если учесть большие различия между константами ионизации ароматических сульфокислот и фенолов. По-видимому, повышение активности фенольных гидроксилов под влиянием находящихся к ним в *o*-положении сульфогрупп особенно значительно [41, стр. 17].

На возможность значительного повышения кислотности фенольных гидроксилов в ионитах при введении в них большого числа сульфогрупп и получения, таким образом, групп с более

высокими, чем у уксусной кислоты, константами ионизации указывают также другие исследователи [39].

Прямые на рис. II.3, построенные для ионитов на основе *n*- и *m*-фенолсульфокислот [78, 80], лежат ниже теоретической прямой (табл. II.9), т. е. данные иониты имеют меньшую обменную емкость, чем следовало бы по содержанию в них серы. Такие же указания делают другие исследователи [2, стр. 351].

Таблица II.9

Содержание серы и обменная емкость ионитов на основе изомерных сульфокислот фенола и формальдегида

Компоненты	Q_S , вес. %	Обменная емкость, мг-экв./г		
		E_S	COE_{Na}^{Na} [78] (эксперимент)	$E_{SO_3H}^{Na}$ [80]
<i>o</i> -Фенолсульфокислота—формальдегид	5.1	1.96	—	1.96
<i>o</i> -Фенолсульфокислота—фенол—формальдегид	5.5	1.8	1.95	—
<i>m</i> -Фенолсульфокислота—фенол—формальдегид	6.5	2.0	2.04	—
<i>m</i> -Фенолсульфокислота—фенол—формальдегид	3.7	1.1	0.95	—
<i>n</i> -Фенолсульфокислота—формальдегид	5.1	1.62	—	1.47
<i>n</i> -Фенолсульфокислота—фенол—формальдегид	6.9	2.15	—	1.86
<i>n</i> -Фенолсульфокислота—фенол—формальдегид	4.2	1.3	1.15	—
	5.0	1.5	1.3	—

При мечания. Для определения COE_{Na}^{Na} применяли 20 мл 5 н. $NaCl$ на 1 г ионита; время реакции 2 час. $E_{SO_3H}^{Na}$ (д) определяли по кривым потенциометрического титрования; те же величины были получены и в динамических условиях проведения процесса обмена с использованием 1 н. $NaCl$.

Можно предполагать, что в описанных опытах не учитывалась должным образом возможность содержания в ионитах серы, не входящей в состав сульфогрупп и принадлежащей неионогенным группам [72, 81], а поэтому не может быть полного соответствия между общим содержанием серы в ионитах и их обменной емкостью $E_{SO_3H}^{Na}$. Кроме того, возможно, что примененный в работе [78] метод определения обменной емкости давал несколько заниженные величины. Этим, вероятно, и можно объяснить, что построенные для ионитов на основе указанных изомерных сульфокислот прямые лежат ниже теоретической прямой (см. гл. III).

Возможно, что «неактивная» сера присутствует также в ионитах на основе *o*-фенолсульфокислоты (вероятно, в составе сульфоэфирных групп [82]), а метод определения $E_{SO_3H}^{Na}$ [78] и в данном случае дает несколько заниженные величины. Однако если в реакции ионного обмена принимают участие «активированные» гидроксильные группы, то суммарная обменная емкость все же

может превышать обменную емкость, вычисленную по общему содержанию серы и, следовательно, прямые, построенные для ионитов на основе *o*-фенолсульфокислоты, будут проходить выше теоретической прямой, отвечающей уравнению $Q_s = 3.2E_{SO_3H}$.

Представляющиеся особенности в поведении ионитов, содержащих OH-группы в *o*-положении к SO₃H-группам, проявляются также у низкомолекулярных ароматических сульфокислот, которые можно рассматривать как простейшие аналоги сульфофеноль-

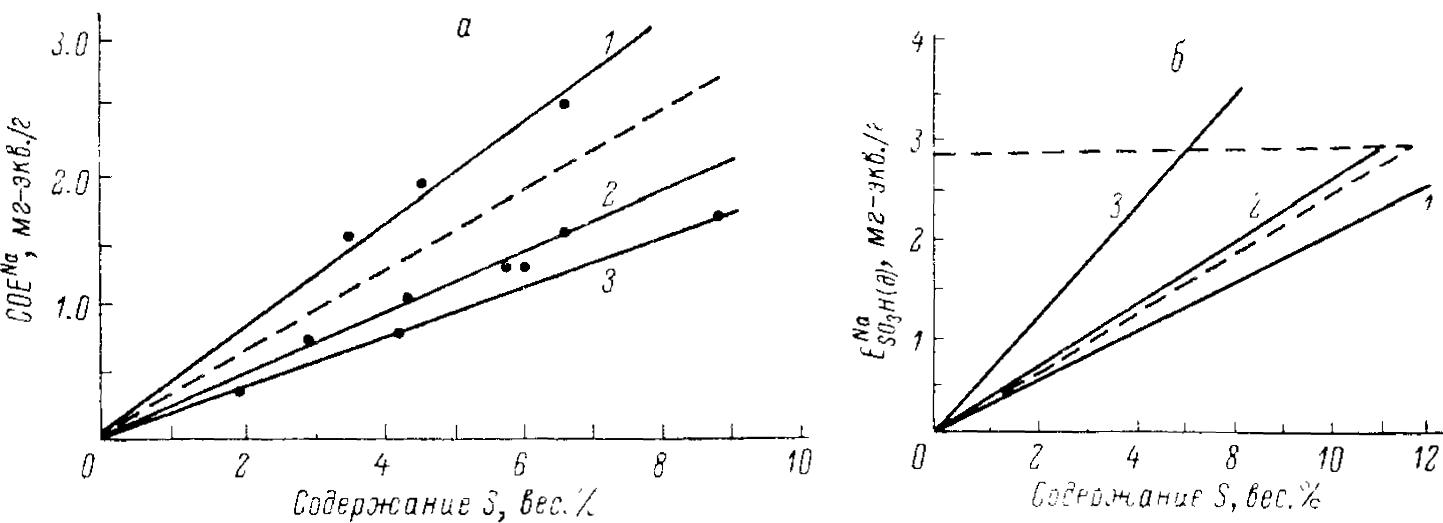


Рис. II.3. Обменная емкость ионитов, полученных на основе различных изомеров фенолсульфокислоты.

Пунктир — теоретическая кривая.
а — иониты, полученные в кислой среде из изомеров фенолсульфокислоты и формальдегида [78]: 1 — *o*-изомер, 2 — *m*-изомер, 3 — *n*-изомер.
б — иониты, полученные из изомеров фенолсульфокислоты и формальдегида в кислой среде [80]: 1 — *n*-изомер (F_4S), 2 — *o*-изомер (F_2S); 3 — щелочная среда; *o*-изомер + фенол + формальдегид (FF_2S).

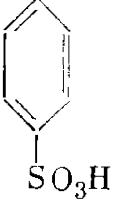
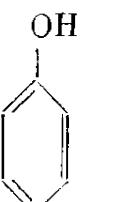
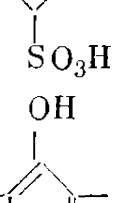
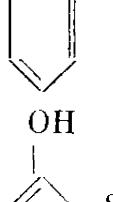
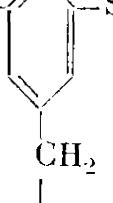
ных ионитов [83, 84]. Были получены [85] барийевые соли четырех ароматических сульфокислот, в том числе 6-сульфокислоты-

o-крезола $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}_3$. Это соединение можно рассматривать в качестве модели элементарного звена сульфокислоты полиметиленполифенола $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}_2-\dots$



на основе *o*-фенолсульфокислоты.

**Содержание сульфокислотных ионогенных групп
в некоторых простейших ароматических сульфокислотах [84]**

Формула сульфокислоты	Эквивалентный вес сульфокислоты		Обменная емкость сульфокислоты, выраженная в			
	теорети-ческий	экспери-менталь-ный	QS, вес. %		мг-экв./г	
			теоре-тическая	экспери-менталь-ная	теоре-тическая	экспери-менталь-ная
	158.2	158.6	20.26	20.21	6.32	6.30
	174.2	173.6	18.41	18.49	5.74	5.75
	188.3	171.0	17.03	18.73	5.31	5.85
	130.1	123.3	24.65	26.00	7.69	8.11
						

Приведенные в табл. II. 10 данные подтверждают, что в ароматических сульфокислотах, в которых SO_3H -группы находятся в *o*-положении к фенольным гидроксилам, последние отличаются повышенной кислотностью.

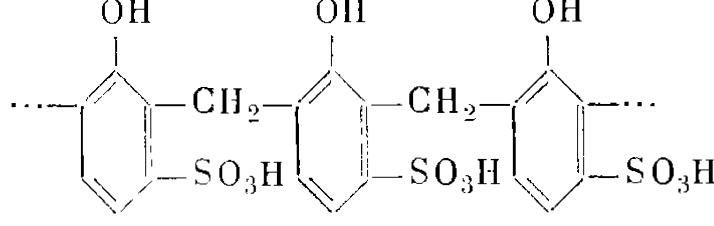
Опыты с модельными соединениями показывают, что при *o*-положении сульфокислотных групп по отношению к феноль-

ным гидроксилам наблюдается повышение кислотной ионизации последних, что, по всей вероятности, связано с электроноакцепторным влиянием сульфогрупп. По-видимому, в таком же положении находятся ионогенные группы в ионитах, полученных из *o*-фенолсульфокислоты.

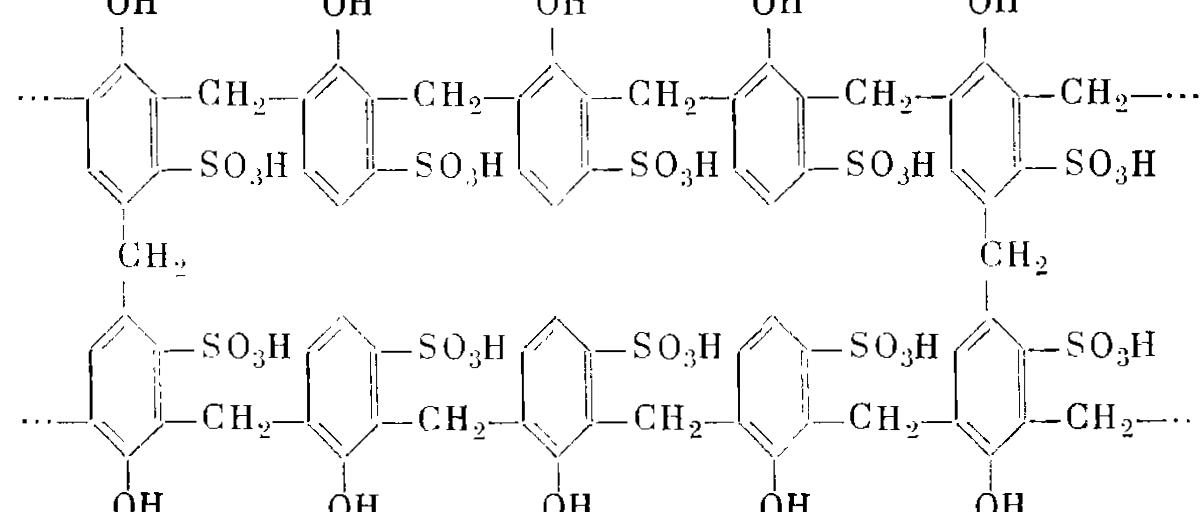
Можно полагать, таким образом, что внутримолекулярная водородная связь в *o*-фенолсульфокислоте является слабой и не может служить препятствием для взаимодействия сульфокислоты с формальдегидом. Еще в 1908 г. была отмечена [86] более высокая гидролитическая устойчивость магниевой соли *o*-фенолсульфокислоты по сравнению с соответствующей солью *n*-фенолсульфокислоты, и автор пришел к выводу, что фенольный гидроксил в *o*-изомере обладает более высокой кислотностью.

Вопрос о возможности образования смелообразных продуктов взаимодействия *m*-фенолсульфокислоты с формальдегидом также пока еще не нашел однозначной оценки в научной литературе.

Возможность синтеза ионитов на основе *m*-фенолсульфокислоты в принципе представляет большой интерес для получения сорбентов с максимально достижимой обменной емкостью, поскольку при конденсации с формальдегидом прибавления в реакционную смесь фенола не требуется, а образование трехмерных продуктов должно происходить за счет остающихся незамещенными водородных атомов ядра, расположенных в *o*- и *n*-положении к фенольному гидроксилу. Для простоты структура растворимого продукта поликонденсации *m*-фенолсульфокислоты с формальдегидом была представлена следующим образом [87]:



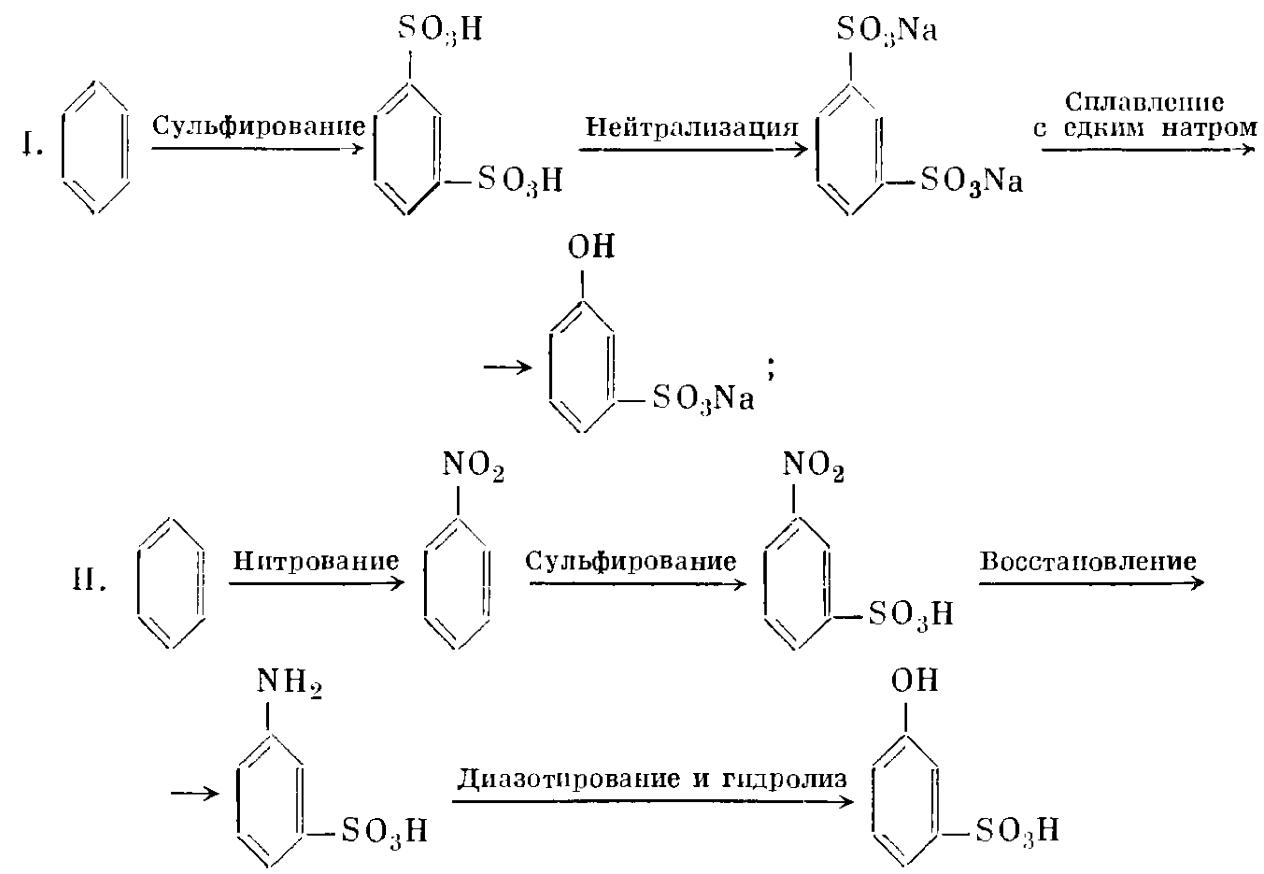
Такая же структура предложена в статье [88]. Была также предложена структура ионита на основе *m*-фенолсульфокислоты [87]:



Обменная емкость такого идеального ионита составляет 5.32 мг-экв./г. Подобная же структура приведена в одной из наиболее известных американских монографий по ионному обмену [89, стр. 78].

Согласно [4], иониты на основе *m*-фенолсульфокислоты получаются путем поликонденсации последней с формальдегидом как в кислой, так и в щелочной среде.

Исходная *m*-фенолсульфокислота могла быть получена из бензола по одной из двух схем:



При поликонденсации в присутствии кислого катализатора на 100 вес. ч. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$ брали 60 вес. ч. CH_2O и 60 вес. ч. 98%-й H_2SO_4 (молярное отношение 1 : 1.3 : 1.05) и 100 вес. ч. H_2O . При щелочной поликонденсации на 100 вес. ч. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$ использовали 150 вес. ч. CH_2O , 30 вес. ч. NaOH и 30—5—0 вес. ч. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (молярное отношение 1 : 3.7 : 1.4 : 0.6—0.1—0.0) и 200 вес. ч. H_2O .

Как полагает автор [4], в отличие от *n*-фенолсульфокислоты *m*-фенолсульфокислота даже в щелочной среде способна к образованию нерастворимого продукта поликонденсации с формальдегидом при отсутствии свободного фенола в реакционной смеси.

Для получения смолы в кислой среде после растворения в воде катализатора вводили в реакционный сосуд фенолсульфокислоту, после чего нагревали смесь до 90—95°, вводили за один прием формальдегид (38%-й формалин), затем выдерживали раствор при той же температуре до образования геля. Последний нагре-

вали при 100—105° в продолжение 2 час. При щелочной поликонденсации предварительно растворяли натриевую (калиевую или магниевую) соль *m*-фенолсульфокислоты в формалине, нагревали раствор до 90—95°, выдерживали его до образования геля и последний нагревали в течение 5 час. при 105—110°. Автор [4] сообщает, что иониты на основе *m*-фенолсульфокислоты, синтезированные в кислой среде, характеризовались обменной емкостью (СОЕ^{Na}) до 2 мг-экв./г; полученные в щелочной среде — от 3.75 до 4.65 мг-экв./г; определение СОЕ проводили по 1 н. NaCl .

Другие исследователи [90] предлагают получать ионит на основе *m*-фенолсульфокислоты и формальдегида в щелочной среде также без добавления в реакционную смесь фенола. В качестве исходного соединения берут магниевую соль *m*-фенолсульфокислоты, которую обрабатывают избытком 20%-го NaOH . После удаления осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ к фильтрату прибавляют 37%-й формалин из расчета 5 молей CH_2O на 1 моль Mg-соли фенолсульфокислоты, т. е. 2.5 моля CH_2O на 1 моль $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$. Затем смесь нагревают 5 час. при 90—95° и 18 час. при 105—110°. Затвердевший продукт обрабатывают 10%-й HCl . Обменная емкость ионита по SO_3H -группам составляет 0.00375 моля соли на 1 г смолы (по всей вероятности, если определение проводилось с помощью соли одновалентного металла, — 3.75 мг-экв./г).*

Для получения сульфофенольного ионита предлагают [91] проводить поликонденсацию эквимолекулярной смеси *m*- и *n*-фенолсульфокислоты с формальдегидом в присутствии кислого катализатора при температуре ниже 100° с последующим нагреванием смолы для отверждения при 80—90° в течение нескольких часов; обменная емкость по SO_3H -группам составляет 3.28 мг-экв./г.*

Уже было упомянуто, что при определенных условиях проведения реакции (стр. 126) *m*-фенолсульфокислота подобно *o*-изомеру не вступает в реакцию с формальдегидом, как считают авторы [20], из-за внутримолекулярных водородных связей. Точку зрения исследователей, отвергающих возможность прохождения реакции между *m*-фенолсульфокислотой и формальдегидом [20], разделяют другие авторы [2, стр. 352; 8, 92].

Была отмечена [2, стр. 350] низкая реакционная способность *m*-фенолсульфокислоты при поликонденсации с формальдегидом. Автор объясняет это явление дезактивацией водородных атомов ароматического ядра в *o*- и *n*-положениях к фенольному гидроксилу вследствие взаимного ослабления влияния заместителей ароматического ядра. Исследования авторов [2, стр. 352; 92] показали, что *m*-фенолсульфокислота с трудом вступает в реакцию поликонденсации с формальдегидом и не дает продуктов высокого молекулярного веса с достаточной степеньюшивки. Продукты отличаются малой механической прочностью, их обмен-

* Способ определения не указан.

ная емкость значительно ниже теоретической и не соответствует содержанию серы в ионите. Автор вполне обоснованно считает, что результаты его исследований не подтверждают выводов [4] и что структурные формулы ионитов на основе *m*-фенолсульфокислоты, приведенные в монографиях [87, стр. 53; 89, стр. 78], неверны.

В таком случае, по-видимому, ошибочными следует считать также результаты описанных выше опытов [51, 78, 90, 91]. Отсутствие подробностей в описании способа получения ионита [91] дает право предполагать, что из двух изомеров фенолсульфокислоты, взятых в эквимолярных количествах, образование нерастворимого продукта происходит главным образом за счет *n*-изомера.

Отметим, что в отличие от ионитов, описанных в работах [53, 90], иониты, синтезированные на основе *m*-фенолсульфокислоты [51, 78], обладали очень низкой обменной емкостью (меньше 1 мг-экв./г), что можно объяснить десульфирующим действием формальдегида, взятого в очень большом избытке.

Сложный и дорогой способ получения *m*-фенолсульфокислоты, таким образом, не искупается качеством полученных на ее основе ионообменных смол.

За счет участия водорода фенольного гидроксила в образовании внутримолекулярной водородной связи в *o*-фенолсульфокислоте кислотные свойства гидроксила должны быть понижены [93, стр. 209]. Авторы исследований [2, стр. 351; 78, 80] напротив показывают, что в отличие от ионитов на основе *n*-фенолсульфокислоты иониты на основе *o*-изомера характеризуются повышенной кислотностью фенольных гидроксилов, что позволяет судить о непрочности водородной связи при повышенной температуре поликонденсации и электроноакцепторном влиянии сульфогрупп на фенольные гидроксили. Не исключено, конечно, что даже при кратковременном нагревании сульфомассы при температуре выше 80° происходит частичное превращение *o*-фенолсульфокислоты в *n*-изомер, однако присутствие в реакционной смеси и участие в реакции с формальдегидом *o*-изомера подтверждается повышенными значениями E_{SO_4} полученных ионитов.

Внутримолекулярные связи рассматриваемого типа мало прочны [93, стр. 167] и при нейтрализации легко разрушаются как с образованием солей ионитов, так и соответствующих им низкомолекулярных фенолсульфокислот. Можно полагать, что образование внутримолекулярной водородной связи в *m*-фенолсульфокислоте менее вероятно, чем в *o*-изомере [93, стр. 169], хотя авторы [20] приводят доказательства в пользу своей точки зрения. Более убедительное объяснение пониженной активности *m*-фенолсульфокислоты с формальдегидом приведено в монографии [2, стр. 350].

Противоречивые взгляды авторитетных исследователей на

вопрос принципиальной возможности получения ионообменных сорбентов на основе *o*-фенолсульфокислоты, и в особенности на основе *m*-фенолсульфокислоты и формальдегида, настоятельно требуют продолжения исследований в указанной области. Изучение возможности получения ионитов с повышенной обменной емкостью за счет активации фенольных гидроксилов в *o*-фенолсульфокислоте или за счет повышения содержания сульфогрупп в структуре *m*-фенолсульфокислотных ионитов должно оправдать такие исследования.

Иониты на основе гомологов фенола и многоатомных фенолов, содержащих сульфогруппу в ароматическом ядре. Электроноионообменные полимеры

Поликонденсацию гомологов фенола (крезолы, ксиленолы и др.), а также многоатомных фенолов с формальдегидом можно проводить как в кислой, так и в щелочной среде. Достаточной известностью пользуются иониты на основе *m*-крезола [12, 28, 52, 53, 79, 80].

Для получения *m*-крезол-*n*-сульфокислоты используют смесь изомеров крезола, содержащего 64 вес. % *m*-изомера. Процесс поликонденсации между *m*-крезолсульфокислотой и формальдегидом можно проводить при 40—50° 40 мин. Повышенная реакционная способность *m*-крезол-*n*-сульфокислоты по сравнению с *n*-фенолсульфокислотой [12] соответствует и более высокой реакционной способности *m*-крезола по сравнению с фенолом в реакциях фенол-формальдегидной поликонденсации. Известны иониты [79, 80], полученные путем поликонденсации с формальдегидом *m*-крезол-*o*-сульфокислоты и фенола (F_m , Cr_6S) и *m*-крезол-*o*-сульфокислоты (m - Cr_6S). В литературе описан также катионит из *m*-ксиленолсульфокислоты [94].

Еще более высокой реакционной активностью при взаимодействии с формальдегидом, чем *m*-крезол-*n*-сульфокислота, обладает *n*-резорцинсульфокислота [12, 28, 52, 95]. Для получения нерастворимого продукта поликонденсации (как и при реакции резорцина с формальдегидом) не требуется применять эквимолекулярное соотношение исходных компонентов. Так, при их соотношении, равном 1 : 0.8, реакция может проводиться при комнатной температуре в продолжение 10—11 час. [12]. Если нагревать реакционную смесь при 40—50°, то продолжительность реакции не превышает нескольких минут. Автор [12] считает, что резорцинсульфокислота при поликонденсации ее с формальдегидом обнаруживает ничтожную термостабильность. С другой стороны, автор указывает, что содержание серы в смолах, полученных при комнатной температуре, составляет лишь 50% от возможного содержания серы в сульфорезорцино-формальдегидных ионитах. Это наблюдение скорее служит подтверждением тому, что при

комнатной температуре (и, очевидно, также при повышенной температуре) десульфирование ионита связано с действием на него формальдегида.

Кроме резорцинальфокислоты, был использован для поликонденсации с формальдегидом продукт сульфирования флороглюцина [28]. Авторы отмечают, что хотя использование флороглюцина вместо фенола позволяет несколько варьировать ионообменные свойства смол, но ни в одном случае замена фенола не приводит к повышению содержания серы, так как исходным продуктом при синтезе смолы является моносульфопроизводное.

Те же авторы [28] проводили опыты получения ионитов на основе моно- и дисульфонафтолов. Однако растворимость смол в щелочах и пониженная стойкость к кислотам исключали возможность их использования в качестве ионитов. Для получения химически устойчивых нерастворимых смол требовалось введение больших количеств фенола, что приводило к значительному снижению обменной емкости ионитов.

Имеются указания [96], что иониты с обменной емкостью около 1.75 мг-экв./г были получены поликонденсацией нафтолсульфокислоты с полиоксиметиленом в щелочной среде.

Особый интерес представляют содержащие SO_3H -группы нерастворимые продукты поликонденсации таких многоатомных фенолов, как пирокатехин, гидрохинон, пирогаллол с формальдегидом, так как эти продукты совмещают наряду с ионообменными также окислительно-восстановительные свойства.

Был синтезирован ряд сходных по структуре катионаобменных фенолформальдегидных смол с различными кислотными ионогенными группами ($-\text{COOH}$, $-\text{AsO}_3\text{H}_2$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$) [97, 98]. Независимо от характера ионогенных групп, все полученные иониты обладали восстановительными свойствами, постепенно убывающими при повторных опытах. Наибольшими восстановительными свойствами обладают сульфофенолформальдегидные смолы (МСФ). По всей вероятности, сульфирование сопровождается частичным окислением фенольных групп в смоле, благодаря чему ионит приобретает восстановительные свойства, особенно заметно проявляющиеся в первых циклах ионного обмена. Ионообменный и восстановительный процессы протекают одновременно и независимо друг от друга.

Предполагается [99], что в сульфофенольных ионитах способными к окислению могут быть альдегидные группы, в свою очередь образующиеся при окислении метилольных групп, сохраняющихся на концах полиметиленполифенольных макромолекул. Такое предположение представляет определенный интерес, но нуждается в экспериментальном подтверждении, поскольку возможность образования устойчивых метилольных групп при поликонденсации фенольных соединений с формальдегидом в кислой среде, как правило, вызывает сомнения [100].

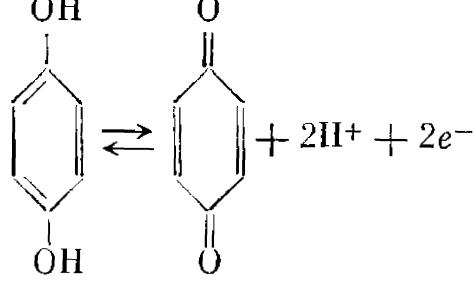
Значительно больший интерес представляют нерастворимые полимеры, обладающие устойчивыми окислительно-восстановительными свойствами. Такие полимеры необходимы для решения ряда важных промышленных задач, связанных с получением чистой воды для современных энергетических установок (извлечение кислорода и галогенов из воды), с избирательным извлечением ценных металлов из растворов их солей и др.

Среди окислительно-восстановительных (редокс) полимеров известны соединения, обладающие только окислительно-восстановительными свойствами, и соединения, имеющие в составе макромолекулы разные активные группы и обладающие как окислительно-восстановительными, так и ионообменными свойствами, — так называемые электроноионообменники, или редокс-иониты [101, 102].

Следует отметить, что в некоторых случаях такое деление является условным, поскольку, например, присутствующие в редокс-полимерах фенольные гидроксилы в *o*- и *n*-положении или сульфидильные группы сообщают полимерам при высоких значениях pH также ионообменные свойства.

Продукты поликонденсации многоатомных фенолов (прежде всего — гидрохинона) с формальдегидом принадлежат к числу наиболее давно известных и распространенных редокс-полимеров. Хотя сами гидрохинонформальдегидные смолы были известны еще в начале XX в. [103], первые попытки использования их для удаления из воды растворенного кислорода относятся к 1944 г. [104].

Окислительно-восстановительные превращения с участием многоатомных фенолов схематически могут быть представлены следующим образом:



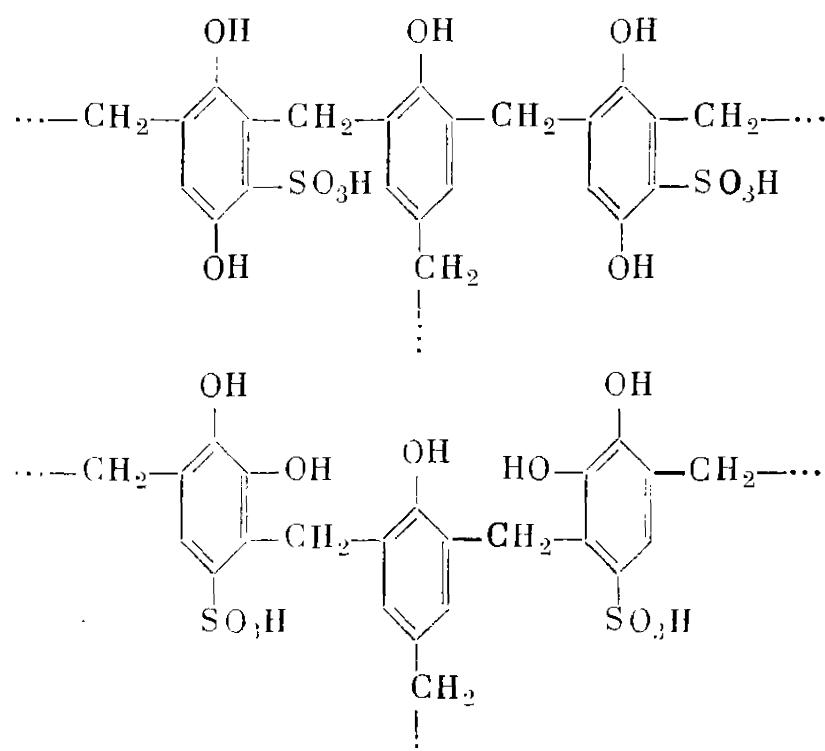
Невысокая химическая устойчивость большинства синтетических редокс-полимеров и главным образом малая скорость электрообменных процессов с их участием препятствует этим материалам выйти за пределы лабораторного использования. К числу первых работ, направленных на улучшение свойств поликонденсационных редокс-полимеров, относятся исследования Манекке, который для придания продуктам реакции гидрохинона с формальдегидом большей химической устойчивости вводил в реакцию фенол [105]; наибольшей устойчивостью обладал продукт, полученный при молярном соотношении $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 : \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} : \text{CH}_2\text{O} = 1 : 1 : 2$. Однако в этом случае падение окисли-

тельно-восстановительной емкости полимеров после трех циклов окисления достигало 20 %. Лучшие результаты были получены при замене фенола на резорцин [106, 107].

Большим недостатком редокс-полимеров, получаемых по указанному способу, является их низкая набухаемость в водных растворах и вследствие этого очень замедленное прохождение окисительно-восстановительных процессов. Для повышения кинетических свойств редокс-полимеров в состав их можно вводить сульфогруппы, однако сульфирование готовых полимеров сопровождалось падением их химической устойчивости [108].

Значительно лучшие результаты по получению поликонденсационных электронононообменников, обладающих хорошими кинетическими свойствами и одновременно достаточной химической устойчивостью, были достигнуты в других исследованиях [109, 110]. Для получения электронононообменников были использованы гидрохинон и пирокатехин, которые до поликонденсации их с формальдегидом подвергались сульфированию. Достаточно жесткая трехмерная структура ионита достигалась путем дополнительного введения фенола в реакционную смесь для совместной поликонденсации сульфокислот гидрохинона или пирокатехина с формальдегидом. Таким образом, были получены электронообменники как обладающие свойствами сильнокислотных ионитов, так и пригодные, например, для одновременного умягчения или (совместно с анионитом) деминерализации воды и удаления из нее кислорода.

Полученным редокс-ионитам на основе гидрохинона или пирокатехина (известным соответственно под названиями ЭО-7 и ЭО-8) авторы [110] придают следующее строение:



С увеличением содержания фенола в реакционной смеси возрастает химическая стойкость продукта, но окислительно-восстановительная емкость понижается. Оптимальное молярное соотношение фенола и гидрохинона равно 1 : 1.5. При указанном соотношении вводится 3.5 моля формальдегида. Увеличение содержания последнего в смеси до определенного предела приводит к повышению химической стойкости продукта и достижению оптимальной набухаемости без существенного влияния на редокс-емкость продукта (табл. II.11).

Таблица II.11

Свойства электрононообменников ЭО-7 и ЭО-8 [110]

Параметр	ЭО-7	ЭО-8
Обменная емкость окислительно-восстановительная:		
в статических условиях по Fe^{2+} , мг-экв./г	4.5—5.0	3.8—4.5
динамическая по растворенному в воде кислороду, мг-экв./л	600—800	500—700
Напообменная емкость:		
СОЕ NaOH по 0.1 н. NaOH , мг-экв./г	3.3—4.0	4.3—4.8
СОЕ Ca по 0.1 н. CaCl_2 , мг-экв./г	0.9—1.2	1.6—1.9
ДОЕ Ca по 0.0035 н. CaCl_2 , мг-экв./л	250—350	600—700
Гранулометрический состав — содержание фракции 0.3—2.0 мм, %	90—95	90—95
Удельный объем при набухшем состоянии, мл/г	2.2—2.5	2.2—2.6
Влажность, %	30—40	30—40

Приложение. Использование в редокс-процессах аналогичных ионитов на основе гидрохинона и пирокатехина, не имеющих сульфогрупп, при той же скорости фильтрования дало показатели динамической редокс-емкости 200 и 230 мг-экв./л.

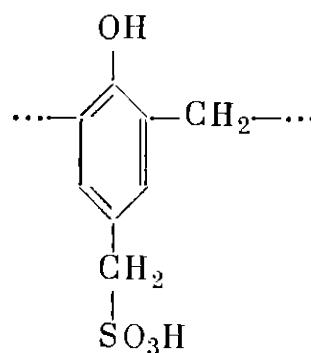
Авторы указывают, что редокс-емкость продукта сохраняется одной и той же независимо от того, производится ли предварительно сульфирование гидрохинона и пирокатехина с последующим смешением образовавшейся сульфокислоты с фенолом и формальдегидом или сульфированию подвергается смесь гидрохинона или пирокатехина и фенола. Второй вариант более удобен по технологическим соображениям, и лучшие результаты были получены при сульфировании смеси фенолов 95%-й H_2SO_4 , при 70—80° в течение 1 часа. Введение формалина в сульфомассу производится с теми же предосторожностями, как и при получении ионита из *n*-фенолсульфокислоты (включая охлаждение сульфомассы и разбавление ее водой). Повышение температуры поликонденсации более 60° не допускается во избежание образования геля в реакторе.

Термическая устойчивость электрононообменников ЭО-7 и ЭО-8 достаточна, чтобы они могли быть использованы для удаления кислорода из водных растворов не только при комнатной, но и при повышенной температурах.

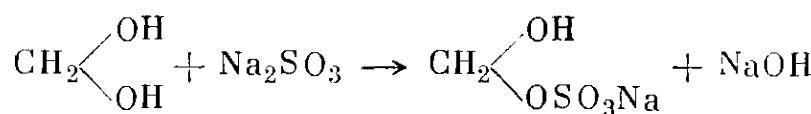
Метиленсульфокислотные фенолформальдегидные иониты

Первыми по времени появления ионитами были полученные Адамсом и Холмсом [111] продукты поликонденсации многоатомных фенолов из растительных дубильных экстрактов с формальдегидом и сульфитами щелочных металлов. Способ получения сульфокислотных ионитов путем взаимодействия в щелочной среде фенолов с формальдегидом и сульфитом натрия или калия (сульфометилирование) до настоящего времени пользуется большим распространением [14, 44, 88, 112—120].

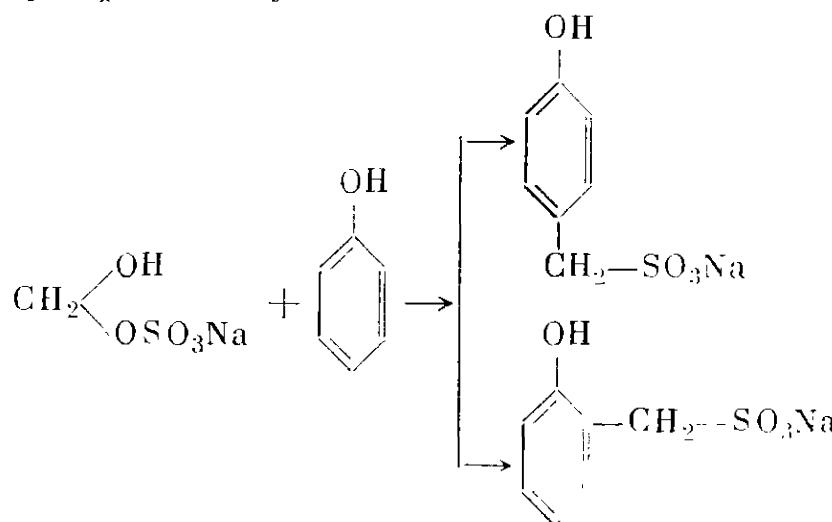
Таким путем получаются иониты, содержащие сульфогруппы в боковой цепи ароматического ядра:



При действии формальдегида на сульфит натрия в водном растворе образуется оксиметансульфонат натрия

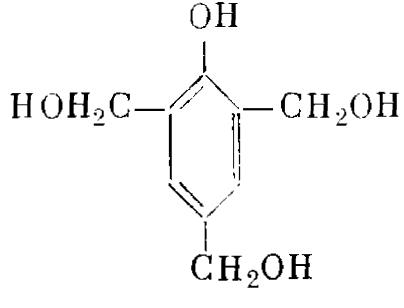


Последний при взаимодействии с фенолом образует *n*- и *o*-крезол- ω -сульфокислоту

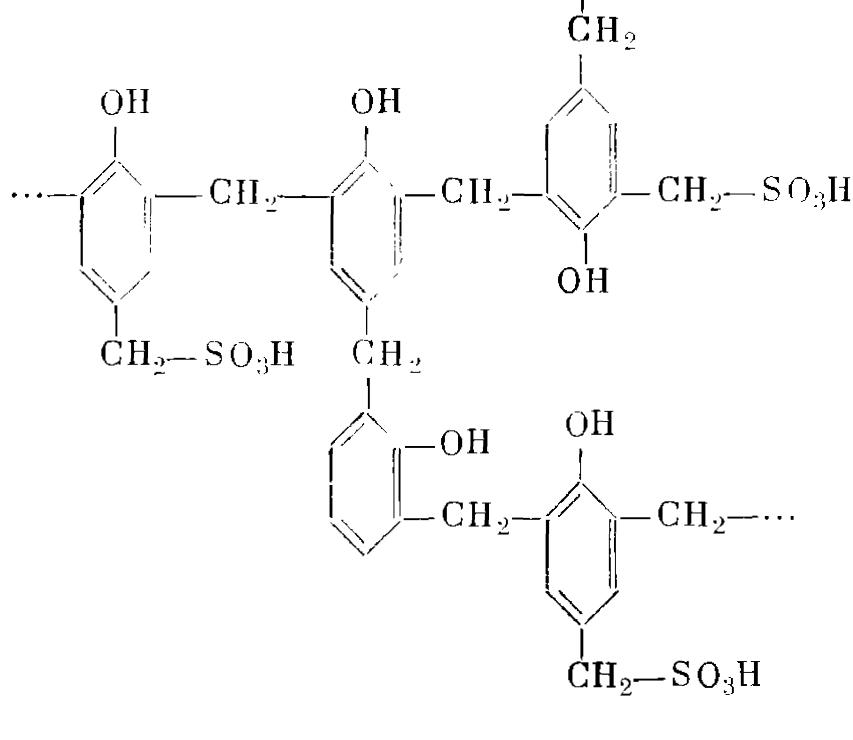


Соединенная с алифатическим остатком сульфогруппа более устойчива к кислотному гидролизу или действию формальдегида, чем сульфогруппа, непосредственно присоединенная к ароматическому ядру.

Метиленсульфокислота фенола является бифункциональным соединением, и образование трехмерного продукта с формальдегидом возможно, если реакционная смесь содержит также трифункциональный фенол, способный в щелочной среде к образованию не только моно- и ди-, но и trimетилольных производных:



Таким образом, структуру метиленсульфокислотного фенолформальдегидного кационита можно представить



При получении ионитов может быть использован также бисульфит натрия, в щелочной среде образующий среднюю соль



Метиленсульфокислотные фенольные иониты, по мнению ряда исследователей [74, стр. 31; 58, стр. 60; 33, стр. 267], характеризуются меньшей кислотностью, чем иониты, содержащие сульфогруппу в ароматическом ядре. По-видимому, эта разница незначительна, как можно судить, например, по кривым титрования, полученным [118] для сульфофенольных ионитов обоих типов (рис. II.4).

Считают, что метиленсульфокислотные иониты в Н-форме обладают более высокой термической устойчивостью, чем иониты с сульфогруппой в ядре [74, стр. 31].

По некоторым указаниям метиленсульфоновые иониты обладают невысокой устойчивостью как к сильным щелочам, так, по-видимому, и к сильным кислотам, поэтому [33, стр. 167] их можно рекомендовать для ионного обмена в средах, близких к нейтральным, например в процессах умягчения (но не обессоливания) воды. Такого рода указания нуждаются в экспериментальном подтверждении. От сульфоионитов, различающихся положением ионогенной группы в элементарном звене, как от продуктов «фенольной природы», действительно, нельзя ожидать высокой устойчивости к щелочам. В то же время фенолформальдегидные смолы в достаточной мере устойчивы к не являющимся окислителями кислотам различных концентраций.

О примерно одинаковой устойчивости ароматических соединений, содержащих сульфогруппу в ядре и в боковой цепи, можно косвенно судить по данным работы, согласно которой степень разложения как толуол- ω -сульфокислоты, так и бензолсульфокислоты при нагревании с 2 M NaOH при 345° в течение 3 час. под давлением составляет 5%.

Ниже приводится пример способа получения метиленсульфокислотного фенолформальдегидного ионита [119]. Смешивают фенол (1 моль), безводный бисульфит натрия (0.25 моля), безводный сульфит натрия (0.25 моля), параформ (1.25 моля) с 12 частями (от веса фенола) воды. После завершения экзотермической реакции, за счет которой температура реакционной смеси поднимается до 100°, продолжается нагревание смеси при температуре ее кипения до образования вязкого сиропа. Перелитый в стеклянный кристаллизатор сироп нагревают при 100° в течение 3 час. и далее при 150° 16 час. Полученный нерастворимый продукт обрабатывают обычным образом. Обменная емкость ионита по SO_3H -группам составляет около 2 мг-экв./г.*

Из приведенного примера видно, что реакционную смесь составляют так, что на 1 моль фенола приходится 0.5 моля сульфита натрия, т. е. 0.5 моля фенола сохраняется для образования с введенным в избытке формальдегидом (2—2.5 моля на 1 моль фенола) поперечных связей.

Соотношение компонентов и порядок их введения при составлении реакционной смеси может быть иным. Так, по патенту [114] фенол (1 моль) вначале нагревают с формальдегидом (1.3 моля) и смесью (1 : 1) сульфита и метабисульфита натрия (1.24 моля). Образование геля происходит после дополнительного прибавления фенола (0.5 моля) и формалина (2.2 моля CH_2O) и дальнейшего нагревания смеси.

* Способ определения не указан.

В работе [118] свободный фенол вводят в реакционную смесь в относительно меньшем количестве, чем в приведенном выше случае [119], что, по-видимому, должно сопровождаться повышением обменной емкости ионита. Так, судя по кривым титрования [118], его обменная емкость по SO_3H -группам составляет около 3.2 мг-экв./г. В других патентах, напротив, указывается [88], что молярное отношение фенола к сульфит-иону может достигать 1 : 0.25.

По способу [120] поликонденсацию также проводят в две стадии, причем первая стадия заключается во взаимодействии

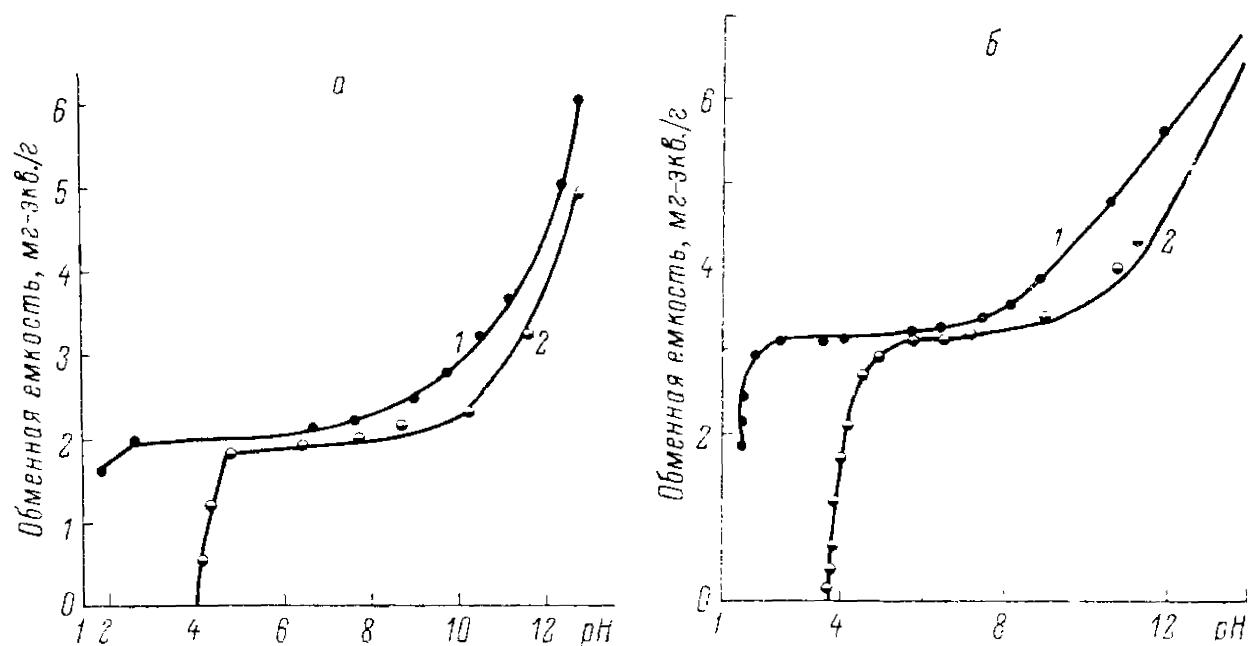


Рис. II.4. Кривые потенциометрического титрования сульфофенолформальдегидных ионитов [118].

а — иониты, содержащие SO_3H -группы в ароматическом ядре и фенольные OH -группы.
б — иониты, содержащие группы $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ и фенольные OH -группы.

фенола (1 моль), сульфита натрия (0.92 моля) и формальдегида (1.7 моля). После нагревания смеси при 100° в течение 16 час. прибавляют еще 1.5 моля фенола и 4.5 моля формальдегида. Таким образом, по сравнению со способом [118] в реакционную смесь вводят большой избыток фенола и формальдегида, что должно снизить обменную емкость ввиду преобладания в нерастворимой смоле трехмерных продуктов поликонденсации фенола и формальдегида, присутствием которых определяется механическая прочность ионита.

Аналогичного типа смолы [121] были получены на основе фенола, сульфита натрия и формальдегида, взятых в молярном соотношении 1 : 2.6 : 6.

Для получения ионитов по способу сульфометилирования могут быть использованы гомологи фенола. По одному из способов [88] разбавленную водой смесь эквимолярных количеств

m-крезола, сульфита натрия и формальдегида (в виде 30%-го формалина) нагревают 8 час. при 100°. В реакционную смесь затем вводят еще 3 моля *m*-крезола в 24%-м растворе едкого натра и 2 моля формальдегида (40%-й раствор формалина). После кипчения в течение 1 часа масса затвердевает.

В литературе имеются также и другие указания [14, стр. 291], что получение фенолформальдегидных катионитов, содержащих метиленсульфогруппы, может быть осуществлено не только в щелочной, но и в кислой среде. Поскольку сульфогруппы боковой цепи в отличие от сульфогрупп, связанных с ароматическим ядром, устойчивы в кислой среде, для образования нерастворимых продуктов, очевидно, также необходимо присутствие в реакционной смеси свободного фенола, так же как при щелочной поликонденсации. При совместной поликонденсации в кислой среде *n*-фенолсульфокислоты, фенола и формальдегида скорость взаимодействия с формальдегидом ароматического соединения, содержащего в ядре заместитель второго рода, значительно меньше скорости фенолформальдегидной поликонденсации. По-видимому, следует полагать, что скорость реакции фенолметиленсульфокислоты с формальдегидом в кислой среде более близка к скорости поликонденсации фенола с формальдегидом.

Кроме одноатомных фенолов, для получения метиленсульфокислотных ионитов могут быть использованы многоатомные фенолы [23, 116]. Например, иониты рассматриваемого типа были получены [23, стр. 88] на основе резорцина. Резорцин (1 моль) растворяли в 40%-м формалине (1.5 моля CH₂O) при комнатной температуре, после чего в смесь вводили сульфит натрия (0.2 моля). Реакционную смесь постепенно нагревали до 60—70°. Образовавшуюся густую сиропообразную жидкость нагревали далее при 105—110° в течение 3—4 час. Полученный нерастворимый продукт красного цвета измельчали, после чего подвергали обычной обработке. В тех же условиях был синтезирован ионит на основе пирогаллола.

По другому способу [116] разбавленную водой смесь резорцина, сульфита натрия и 30%-го формалина, взятых в молярном соотношении 1 : 0.4 : 1.5, нагревали в течение 12 час. на паровой бане, после чего в охлажденную смесь вводили концентрированную соляную кислоту (около 0.5 моля HCl) и формалин (1.5 моля CH₂O). При этом температура смеси за несколько минут повышалась до 85°, и раствор превращался в прозрачный гомогенный гель, который измельчали и высушивали при 75—80°. Таким образом, в указаном способе применяли большой избыток формальдегида и вводили последний в реакционную смесь в два приема, причем вторая стадия поликонденсации проводилась в кислой среде.

Позднее был предложен [117] более простой одностадийный способ получения сульфометилированного фенолформальдегид-

ного ионита, в котором реакция проводилась между водными растворами резорцина, сульфита натрия и формальдегида, взятыми в молярном соотношении 1 : 0.5 : 1.7 при пониженной температуре (около 5°). Отмечено в противоположность приведенным ранее указаниям [33, стр. 167], что ионит может быть использован для обессоливания воды, т. е. не подчеркивается, что он химически неустойчив.

Для понижения набухаемости метиленсульфокислотных фенолформальдегидных ионитов были рекомендованы различные способы, один из которых заключается в обработке ионитов большим количеством горячих концентрированных минеральных кислот: соляной, серной (при 100—120°), фосфорной (до 150°) [44]. По данным авторов, свойства геля значительно меняются в зависимости от температуры обработки; после действия соляной кислотой при комнатной температуре, 50 и 100° способность геля к набуханию составляет 40, 29 и 11% от первоначальной; ионит приобретает более высокую объемную обменную емкость и становится пригодным для умягчения горячей воды.

В качестве другого способа понижения набухаемости ионитов, содержащих сульфогруппы, была предложена обработка ионитов такими реагентами, как галоидные алкилы и алкилсульфаты [120] при повышенном давлении.

Метиленсульфокислотные фенолформальдегидные иониты можно получать по способу гранульной поликонденсации. В качестве дисперсионной среды предлагается смесь хлорбензола с четыреххlorистым углеродом, содержащая в качестве стабилизатора 2.5% сырого натурального каучука [122]. Удаление пленки каучука с поверхности гранул производят с помощью бензола.

Считается [33, стр. 167; 75], что фенолформальдегидные иониты, содержащие одновременно сульфогруппы как в боковой цепи ароматического ядра, так и присоединенные непосредственно к ядру, обладают более высокой обменной емкостью, лучшей химической устойчивостью, меньшей набухаемостью и большей механической прочностью, чем метиленсульфокислотные иониты, и являются, таким образом, некоторым переходным типом между сульфофенольными ионитами, содержащими SO_3H -группу в боковой цепи и в ароматическом ядре. Для получения таких ионитов рекомендуется подвергать фенолформальдегидные смолы, содержащие сульфогруппы в боковой цепи, дополнительной обработке концентрированной серной кислотой при температурах выше 100° [33, стр. 169; 123, 124].

Типичным ионитом такого рода является пользовавшийся одно время широкой известностью промышленный германский сульфоионит вофатит Р [123]. К тому же типу, что и вофатит Р, относится ионит вофатит Д [123], который получают из тех же

исходных соединений, но по несколько измененному по сравнению с вофатитом Р* способу.

Одни исследователи [75] считают, что обработка концентрированной серной кислотой ионита, уже содержащего метиленсульфоновые группы, является очень важной операцией, так как приводит к значительному улучшению химической стойкости смолы. По другим наблюдениям [2, стр. 351; 125], такая обработка значительно удороожает процесс и не имеет особого смысла, ибо достаточная сшивка ионита обеспечивается уже в первой стадии процесса (при сульфометилировании), а обменная емкость ионита при последующем сульфировании не повышается, о чем можно судить по низкой обменной емкости вофатита Р. По некоторым литературным источникам [68, стр. 205; 70], активными в ионите являются $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ - и OH -группы; о присутствии в ионите групп SO_3H в ароматическом ядре упоминаний не имеется.

Отметим, что, по некоторым данным [126, 127], вофатит Р, считавшийся щелочестойким при повышенных температурах, этой репутации не оправдывает.

Таким образом, по-видимому, дополнительная обработка вофатита Р серной кислотой не приводит ни к повышению обменной емкости, ни к улучшению химической стойкости.

Можно было бы добавить, что и для сульфофенольных ионитов, содержащих SO_3H -группы в ядре, повторная обработка концентрированной серной кислотой является бесполезной [7]. С другой стороны, имеются данные [12], что при действии концентрированной серной кислоты на сульфофенольный ионит при 70—80° в течение 3 час. содержание серы в ионите повысилось с 7.3 до 11.3%.

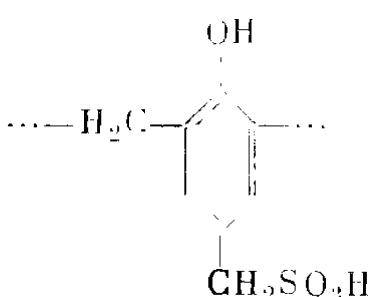
Была показана также [82] возможность получения фенолформальдегидных ионитов, содержащих одновременно $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ - и SO_3H -группы, исходя из ионитов с SO_3H -группами в ароматическом ядре, о чем более подробно сказано ниже.

Целесообразность получения смол, включающих наряду с SO_3H -группами также $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ -группы, пока еще не доказана. Нет уверенности и в том, что эти ионогенные группы (SO_3H и $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$) сильно различаются по величине pK и что, следовательно, содержащие такие группы иониты являются полифункциональными в области низких значений pH .

Сведения о синтезе и свойствах метиленсульфокислотных фенолформальдегидных ионитов почти целиком изложены в виде патентов и являются еще более противоречивыми, чем сведения о сульфофенольных ионитах, содержащих сульфогруппы в аро-

* Включенный в словарь-справочник «Зарубежные промышленные материалы и их компоненты» ионит вофатит Р представляет собой смолу, содержащую SO_3H -группы в ароматическом ядре [70; 68, стр. 204].

матических ядрах. Создается впечатление, что систематическое изучение ионитов рассматриваемого типа вообще не проводилось. Уже при первом рассмотрении рецептур ионитов видно, насколько в значительных пределах меняются соотношения исходных компонентов, и, по-видимому, спорным остается вопрос о целесообразности проведения поликонденсации в две или одну стадию. Теоретическая обменная емкость, вычисленная для элементарного звена



и равная 4.99 мг-экв./г, естественно не достигается для нерастворимого продукта поликонденсации.

Не выяснен окончательно вопрос, следует ли вводить эти компоненты только после завершения сульфирования и в каких количествах. Значительный избыток фенола и формальдегида оказывается полезным только для повышения механической прочности ионитов, но при этом может, во-первых, произойти значительное снижение их обменной емкости и, во-вторых, могут быть получены смолы неоднородной структуры (в особенности при использовании резорцина) с блокированными и, следовательно, исключенными из процесса ионного обмена сульфогруппами. Нельзя считать окончательно выясненными оптимальные температурные условия процесса конденсации. Как указано выше, в отличие от большинства рекомендованных способов известен способ с использованием резорцина, по которому поликонденсация проводится при 5° [117].

Поскольку в некоторых случаях (при получении вофатитов марок Р и D) сульфометилированный ионит дополнительно подвергается сульфированию, что значительно усложняет и удорожает процесс, то иониты могут быть получены и без этой дополнительной операции. Известны иониты, содержащие одни лишь сульфометильные группы $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, т. е. очевидно, полученные без дополнительного сульфирования, как например дуолит С-З с $E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$, равной 3.3 мг-экв./г [72].

Более низкую химическую стойкость сульфометилированных фенольных ионитов по сравнению с ионитами с SO_3H -группами в ядре также нельзя считать доказанной. Наконец, данные потенциометрического титрования ионитов одного и другого типов не дают значительных различий в степени ионизации SO_3H -групп.

Все вместе взятое приводит к заключению, что сульфометилированные фенолформальдегидные иониты до настоящего вре-

мени далеко еще не исследованы в той степени, как они того заслуживают. Целесообразность всестороннего изучения указанных ионитов, по нашему мнению, несомненна. Вполне вероятно, что здесь могут быть получены сорбенты, по своим наиболее важным свойствам не уступающие сульфофенолформальдегидным ионитам, содержащим сульфогруппы в ядре. Сульфометилированные фенолформальдегидные иониты не требуют при получении сложных технологических приемов и применения агрессивно действующих сульфирующих средств, что, с одной стороны, в значительно большей степени удовлетворяет требованиям техники безопасности, а с другой — исключает процессы окислительной деструкции продуктов поликонденсации.

Таблица II.12

Обменная емкость по сульфогруппам некоторых зарубежных промышленных ионитов на основе метиленсульфокислот фенолов [70]

Страна	Марка ионита	$E_{SO_3H \cdot}$ мг-экв./г	Фирма
США	Amberlite IR-105	1.75	Rohm a. Haas Co.
	Duolite C-1	3.25	Chemical Process Co.
	Duolite C-3	3.2	
	Naleite MX	3.0	National Aluminium Corp.
Венгерская НР	Mykion P	2.2	Muky
	Zeocarb-215	2.62	Permutit Co., Ltd
	Zeocarb-315	2.2	
	Zeo-Rex	2.7	United water Softeners
Англия	Zerolit-215	2.6	
	Zerolit-315	2.6	

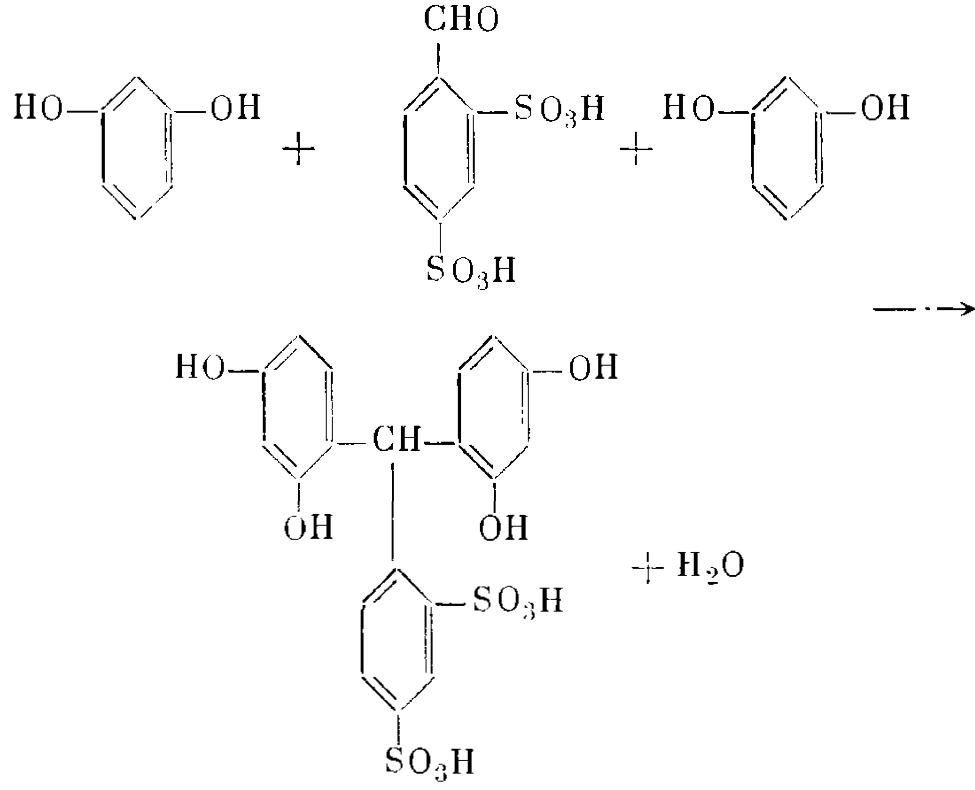
Примечание. Способ определения емкости не указан.

В табл. II.12 приведены некоторые промышленные зарубежные иониты на основе метиленсульфокислот фенолов.

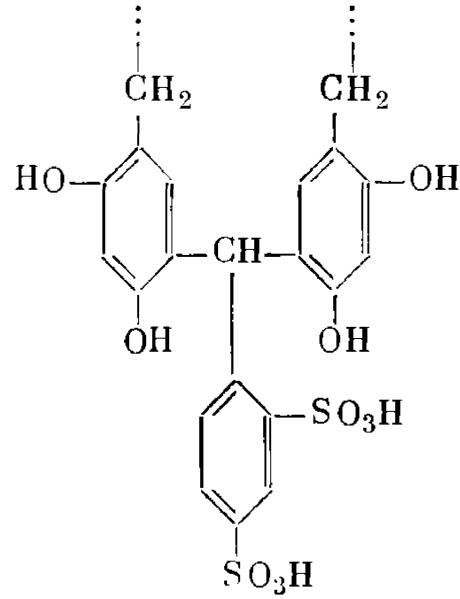
Иониты на основе продуктов поликонденсации фенолов с сульфированными альдегидами и кетонами

Десульфирование продукта поликонденсации *n*-фенолсульфокислоты с формальдегидом в кислой среде или относительное уменьшение числа сульфогрупп при введении фенола в реакционную смесь при поликонденсации в щелочной среде приводит к значительному понижению обменной емкости ионитов. Одним из путей, предложенных для повышения обменной емкости сульфофенольных ионитов, явилось применение сульфированных альдегидов или кетонов для поликонденсации с фенолами.

Особенно тщательно были разработаны (и принятые промышленностью) способы получения ионитов, связанные с использованием бензальдегид-2,4-дисульфокислоты [123, 128—130]. Иононенные группы, содержащиеся в ароматическом ядре бензальдегида, не служат препятствием для дальнейшей поликонденсации с формальдегидом начального продукта реакции. Первая стадия процесса заключается во взаимодействии фенола или резорцина (или резорцина и фенола) с бензальдегид-2,4-дисульфокислотой с образованием соединений, принадлежащих к трифенилметановым производным



Во второй стадии полученное соединение подвергается поликонденсации с формальдегидом в кислом или щелочном растворе до образования нерастворимого продукта



К числу таких продуктов принадлежат включенные в табл. II.13 иониты [70].

Обменная емкость по сульфогруппам некоторых зарубежных промышленных ионитов на основе бензальдегид-2,4-дисульфокислоты [70]

Страна	Марка ионита	E_{SO_3H} , мг-экв./г	Фирма
ГДР	Wofatit K	2.5	Farbenfabriken Woffen
	Wofatit KS	2.5	
ФРГ	Lewatit K	3.0	Farbenfabriken Bayer A. G.
	Lewatit KSN	3.4—4.0	

Примечание. Способ определения не указан.

По патенту [128] в 100 г 2 н. NaOH вводят 94 г (1 моль) C_6H_5OH и 80 г (0.3 моля) $C_6H_3(SO_3H)_2CHO$ и раствор кипятят с обратным холодильником 30 мин. Затем добавляют 250 г 30%-го формалина (2.5 моля CH_2O) и нагревание продолжают при 100° до образования геля. Последний подвергают высушиванию и измельчению. Подобным же образом получается ионит КУ-7. Статическая обменная емкость последнего по SO_3H -группам (COE^{Ca}) составляет 3.2 мг-экв./г [68, стр. 139].

Промышленное получение вофатита К производится следующим образом [123; 33, стр. 174]. В варочный аппарат, куда налито 1000 л воды, при перемешивании вводят 2000 кг резорцина и 1300 кг бензальдегид-2,4-дисульфокислоты [на 1 моль $C_6H_4(OH)_2$ 0.26 моля $C_6H_3(SO_3H)_2CHO$]. Содержимое варочного аппарата доводят до объема 4300 л, после чего нагревают раствор (с помощью парового обогрева) до 100° и выдерживают его при этой температуре в продолжение 1 часа. Затем раствор охлаждают до 25° , прибавляют к нему 50 кг 50%-го раствора едкого натра и воду до общего объема 5130 л. Раствор переводят в равных долях в два реактора и в каждый реактор прибавляют по 1360 кг 30%-го формалина [1.4 моля CH_2O на 1 моль $C_6H_4(OH)_2$]. Температура реакционной смеси быстро повышается и при 80 — 85° образуется гель. После 2—3 час. нагревания гель удаляют из реактора, дробят, промывают водой и в заключение сушат при 80 — 90° в продолжение 2—3 суток. Выход воздушно-сухого ионита составляет 9000 кг.

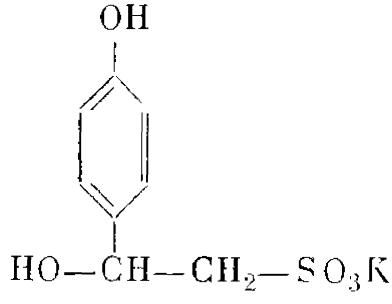
Вофатит KS получается в промышленности аналогичным путем, но для поликонденсации наряду с резорцином используется фенол.

На 1 моль фенолов [0.7 моля $C_6H_5(OH)$ и 0.3 моля $C_6H_4(OH)_2$] расходуется 0.22 моля $C_6H_3(SO_3H)_2CHO$ и 1.1 моля CH_2O . Поликонденсация начального продукта реакции с формальдегидом проводится (в отличие от вофатита К) в кислой среде.

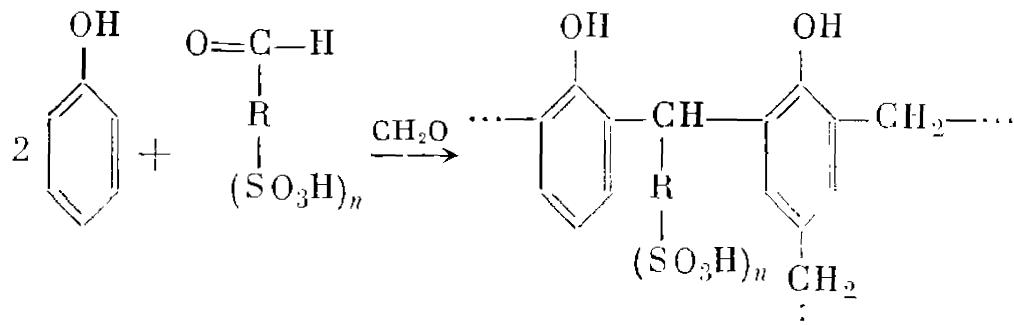
Обменная емкость вофатитов КS и K(COЕ^{са}) обычно не превышает 2.5–3 мг-экв./г [68, стр. 205]. Применение ароматического альдегида, хотя бы и содержащего две сульфогруппы в ядре, не может привести к значительному повышению обменной емкости (или соответственно понижению эквивалентного веса) ионита; в расчете на элементарное звено ионита обменная емкость его составляет 4.05 мг-экв./г. Недостатком указанных выше ионитов является их невысокая химическая устойчивость к щелочам и окислителям.

Меньшей известностью пользуются способы получения фенолформальдегидных ионитов, связанные с использованием сульфокислот алифатических альдегидов и кетонов [2, стр. 356; 68, стр. 66; 130–133].

Так, иониты могут быть получены при поликонденсации в кислой среде фенолов с калиевой солью ацетальдегидисульфокислоты или с ееmonoхлорпропионовым [133]. Структура промежуточного продукта поликонденсации фенола с калиевой солью ацетальдегидисульфокислоты может быть выражена [2, стр. 356]



В результате поликонденсации начальных продуктов взаимодействия сульфокислот алифатических альдегидов и кетонов с формальдегидом получаются ионообменные смолы по схеме [132]



Синтезированные смолы, по мнению авторов, отличаются большей эластичностью, чем продукты поликонденсации фенолсульфокислоты с формальдегидом и более пригодны для получения гомогенных ионитовых мембран.

Получение ионитов проводят в две стадии, причем вместо фенола могут быть использованы фенолсульфокислоты или ω -фенолсульфокислоты, которые по способу [134] конденсируют в вод-

ной среде с 0.4—1.4 моля ацетальдегиддисульфокислоты. Последнюю получают, пропуская ацетилен в 45%-й олеум. К продукту частичной поликонденсации после охлаждения прибавляют формалин (1 моль CH_2O в виде 30%-го раствора) и поликонденсацию заканчивают при 80—85° за 30 мин.

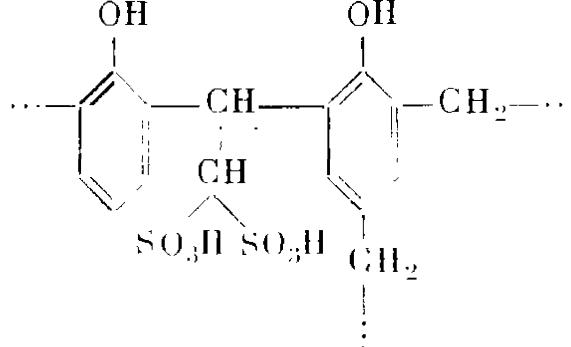
По другому способу [135] предлагаются первоначально получать форконденсат из фенолов и альдегиддисульфокислот или их солей в присутствии органических растворителей (спирты, кетоны, диоксан, формамид). Форконденсаты нагревают при 80° и окончательно превращают в черную твердую смолу после дополнительного нагревания в течение 2 час. при 120°. В этом способе вызывает серьезные сомнения возможность образования нерастворимого продукта поликонденсации в отсутствие формальдегида, а также высокая обменная емкость ионита, составляющая 5.5 мг-экв./г; способ определения последней не указан.

Для повышения обменной емкости ионитов рассматриваемого типа на первой стадии процесса поликонденсации предлагается вводить в реакционную смесь сульфокислот кетонов [131]. В зависимости от нужного содержания серы в ионите можно применять моно-, ди- и трисульфокислоты кетонов как в свободном виде, так и в виде растворов солей. Так, например, рекомендуется проводить в автоклаве при 140° в течение 1—2 час. поликонденсацию одного из трифункциональных фенолов (фенола, резорцина) или их смеси (1 моль) с водным раствором соли той или иной моно-, ди- или трисульфокислоты ацетона (0.5 моля или меньше) в присутствии концентрированной соляной или 75%-й серной кислоты. К охлажденному до 40—60° начальному продукту поликонденсации прибавляют формалин в количестве 1—2 моля и поликонденсацию продолжают при тех же условиях еще в продолжение 3—4 час. до образования вязкого прозрачного сиропа, застывающего в твердый прозрачный гель. При использовании инертных растворителей (масло, парафин, четыреххлористый углерод) ионит может быть получен в виде гранул.

Были предложены и другие варианты получения ионитов [131]. Так, вместо фенолов можно использовать фенолсульфокислоту, вместо ацетона — ацетофенон; проводить реакцию не при повышенном, а при атмосферном давлении, изменять температуру и время поликонденсации и т. д.

Иониты советских марок на основе фенола, сульфокислот алифатических альдегидов (или кетонов) и формальдегида известны под названиями КУ-8, КУ-8п и КУ-8м (синтезированные с применением сульфокислот ацетальдегида, пропионового и масляного альдегидов) и КУ-9 (полученный на основе сульфокислот кетонов) [55, стр. 61].

Обменная емкость элементарного звена ионита, образованного при участии ацетальдегиддисульфокислоты



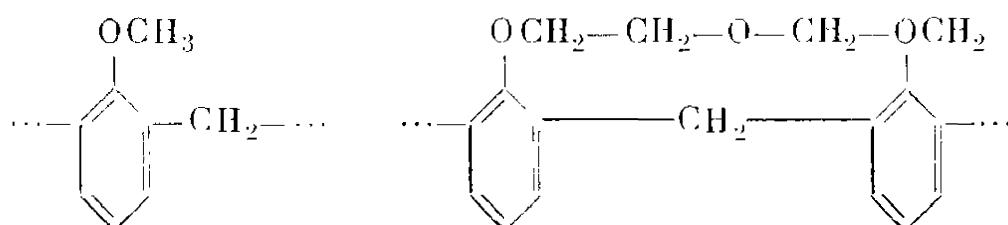
составляет около 5 мг-экв./г, однако в действительности обменная емкость ионитов (СОЕ^{Ca}) ниже; очевидно, в лучшем случае 4.0 у КУ-8 и 3.5 мг-экв./г у КУ-9 [68, стр. 139], так как для получения нерастворимой и пригодной для практического применения смолы требуется прибавление значительного количества незамещенного фенола [74, стр. 33].

В настоящее время надежды, возлагавшиеся на использование сульфокислот альдегидов с целью получения фенолальдегидных ионитов с повышенной обменной емкостью, еще не оправдались.

Сульфокислотные иониты на основе продуктов поликонденсации простых эфиров фенола с формальдегидом

Один из недостатков продуктов поликонденсации фенола с формальдегидом, в том числе фенолформальдегидных ионитов, содержащих сульфогруппы, состоит в малой устойчивости к щелочам и окислителям. Повышение химической стойкости ионитов можно достигнуть путем использования для поликонденсации простых эфиров фенолов. Одновременно с формальдегидом в реакционную смесь могут быть введены другие алифатические или ароматические альдегиды, причем сульфогруппы могут быть заранее введены в молекулы как первого, так и второго компонентов. Поликонденсация проводится в кислой среде обычно при температуре 100—115°.

Эфиризацию фенольных гидроксилов в ионитах или исходных соединениях для получения последних иногда проводят действием на фенолы или полифенолы, например, хлористого метила, диметилсульфата ди-(β -хлорэтилового) эфира [120, 136—138] с образованием таких соединений, как например



После подобной обработки обменная емкость ионитов возрастает. Набухаемость ионита зависит от природы эфиризующего агента (табл. II.14).

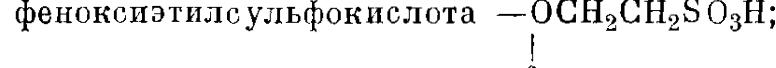
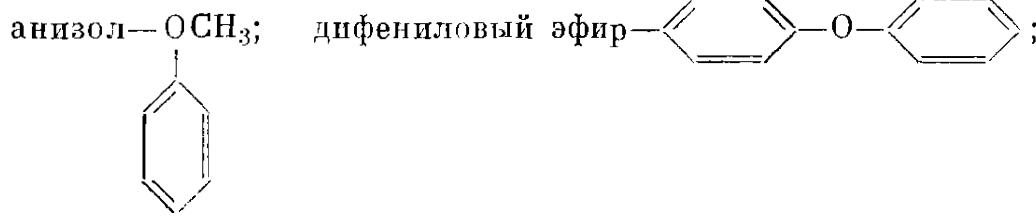
Таблица II.14

**Влияние эфиризующих агентов на степень набухания
ω-сульфокислотных ионитов [136]**

Эфиризующий агент	Степень набухания, %	
	в воде	в 0.1 н. растворе едкого натра
Без обработки	130	225
Хлористый метил	38	56
Хлористый метилен	24	36
Хлористый этилен	64	64

П р и м е ч а н и е. Исходный ионит получен поликонденсацией резорцина, сульфита натрия и формальдегида при молярном соотношении 1 : 0.4 : 1.9. Воздушно-сухую смолу обрабатывали указанными агентами.

В качестве простых эфиров для конденсации могут быть использованы



Особый интерес представляют иониты, полученные на основе жирноароматических простых эфиров, в которых ионогенная группа (SO₃H, COOH) входит в алифатический остаток. Ионогенные группы могут содержаться также в ароматическом ядре или боковой цепи ядра одного или другого компонента (простого эфира или альдегида). Уже приведенным ранее примером такого соединения может служить бензальдегиддисульфокислота.

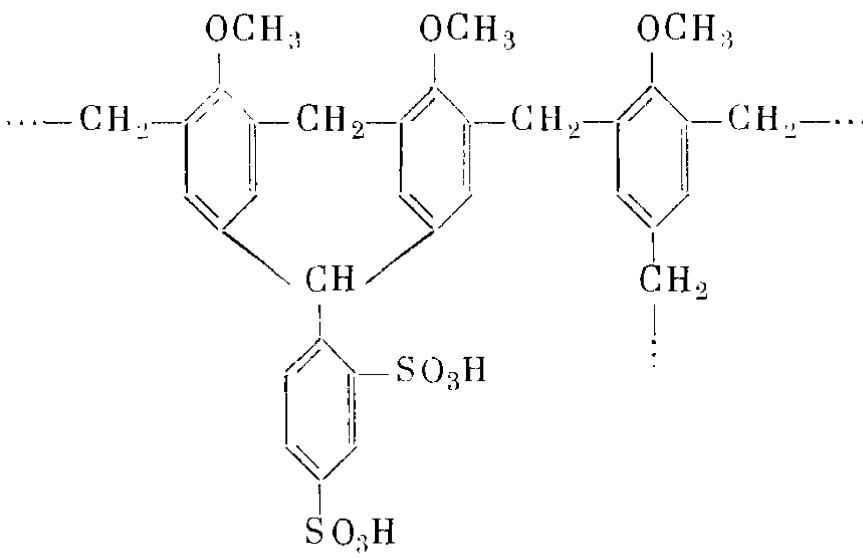
Эфиризация трехмерных ионообменных смол не протекает равномерно по всему объему смолы и лучших результатов можно

достигнуть при эфиризации исходных мономерных фенолов или растворимых полифенолов. О получении ионитов с улучшенной химической стойкостью на основе термопластичных продуктов поликонденсации анизола с формальдегидом см. [139].

Понижение набухаемости нерастворимых ионообменных смол, подвергнувшихся эфиризации уже после их образования, следует скорее отнести за счет дальнейших процессов спивки, продолжающихся при повышенных температурах эфиризации. Такие смолы по сравнению с неподвергавшимися эфиризации только в незначительной степени превосходят по химической устойчивости последние.

Особенностью поликонденсационных ионитов, в том числе и сульфокислотных фенолформальдегидных смол, является то, что большинство из них представляет собой полифункциональные соединения, мало удобные для хроматографических разделений. В то же время иониты на основе простых эфиров фенолов являются монофункциональными.

По рассматриваемому способу можно также в контролируемых условиях получать иониты, содержащие различные ионогенные группы, о чем будет упомянуто дальше. Были получены [129] монофункциональные сульфоиониты путем поликонденсации бензальдегид-2,4-дисульфокислоты с анизолом и дальнейшей реакции промежуточного соединения с формальдегидом, сульфокислотный ионит, возможно, имеет следующее строение:

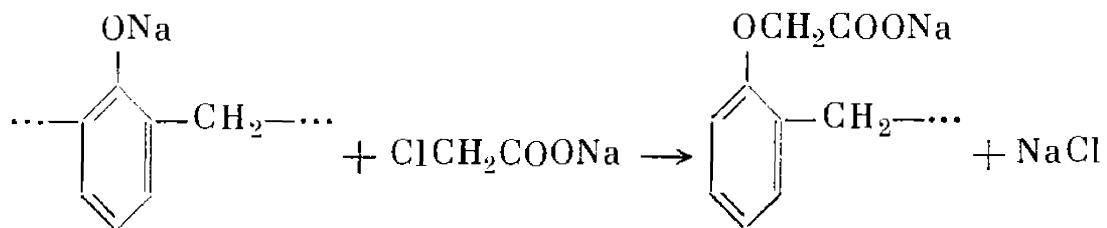


Указанный ионит получали следующим образом: 110 г (1 моль) анизола нагревали на водяной бане в течение 5 час. с 208 г натриевой соли бензальдегидсульфокислоты (74.3%-й) (~0.67 моля) в присутствии серной кислоты (500 г 80%-го раствора) для образования производного триарилметана. После дальнейшего прибавления 55 г (~0.5 моля) анизола смесь охлаждали до 70° и вводили 75 г 30%-го раствора формальдегида (0.75 моля CH₂O). При этом температура поднималась до 100°. После вторичного охлаждения смеси до 70° прибавляли еще 100 г формалина (1 моль CH₂O). При нагревании реакционной массы на водяной бане

происходило образование продукта, который дополнительно нагревали при 100° в течение 12 час., после чего подвергали обычной обработке.

Был получен также монофункциональный ионит, содержащий сульфогруппы в ароматическом ядре, путем сульфирования дифенилового эфира концентрированной серной кислотой при весовом соотношении $(C_6H_5)_2O : H_2SO_4 = 1 : 1.5$ на водяной бане в течение 2 час. и последующей поликонденсации продукта сульфирования с формальдегидом (3.2 моля на 1 моль дифенилового эфира) в течение 1 часа при нагревании смеси с обратным холодильником, затем в продолжение 16—20 час. при 95° до образования геля. В заключение отмытый от избытка серной кислоты и измельченный нерастворимый продукт нагревали при 110° в течение 3 дней. Автор указывает, что продукт отличается значительной устойчивостью к окислителям и щелочам и высокой обменной емкостью.*

Модифицированные плавкие фенолформальдегидные смолы, растворимые в щелочах, а в солевой форме также и в воде, были получены еще в 1910—1920 гг. при нагревании начальных продуктов фенолальдегидной поликонденсации с хлоруксусной, хлормалеиновой, β-бромпропионовой и другими кислотами в присутствии щелочи. Подобные же, содержащие карбоксильные группы смолы, можно получать из новолаков [142].



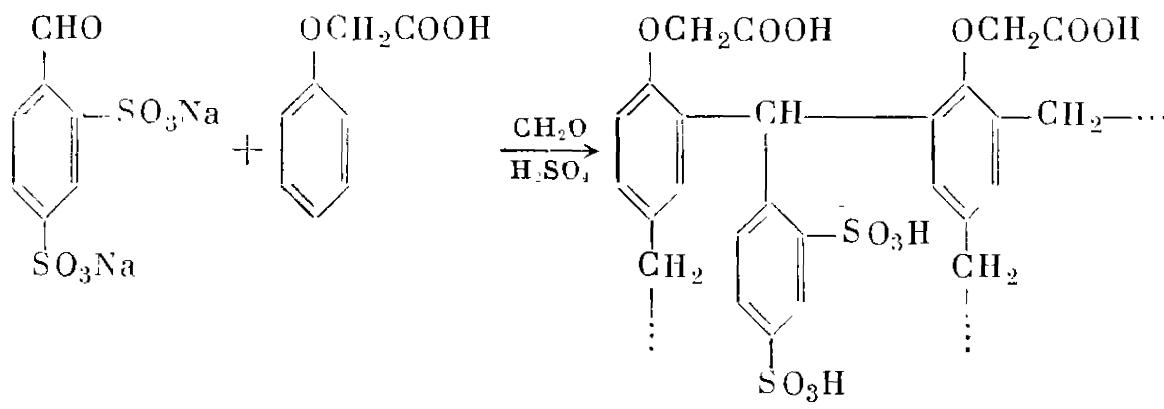
Мономеры, подобные феноксиуксусной кислоте ($C_6H_5OCH_2 \cdot COOH$), сохраняют незамещенные активные положения ароматического ядра и, следовательно, способны к образованию трехмерных полимеров без дополнительного введения трифункциональных мономеров (фенола, анизола), что, естественно, должно способствовать получению ионитов с относительно высокой обменной емкостью. Так, был получен ионит путем поликонденсации феноксиуксусной кислоты, а также феноксиэтилсерной кислоты ($C_6H_5OCH_2CH_2SO_3H$) с формальдегидом [129].

По этому способу 200 г феноксиэтилсерной кислоты (1 моль) прибавляют к 200 г 30%-го формалина (2 моля CH_2O) при нагревании на водяной бане. Начиная с температуры 95° наблюдается небольшое (до 102°) разогревание реакционной смеси и после 2—3 час. нагревания смесь становится вязкой и затвердевает с образованием геля. Последний нагревают для дополнительной поликонденсации еще в течение 16 час. при 100°. После измель-

* Об ионитах на основе дифенилового эфира (дифенилоксида) см. также разд. II.6 и II.7.

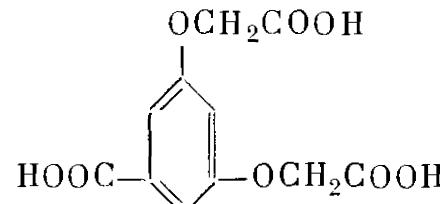
чения продукта его сушат при той же температуре. Ионит значительно более устойчив по отношению к кислороду и водным растворам щелочей, чем сульфофенольные смолы, включающие фенольные гидроксилы, и обладает хорошей (не указанной в патенте) обменной емкостью.

Полифункциональные иониты того же типа, содержащие наряду с сульфогруппами карбоксильные группы, были получены разными авторами путем поликонденсации феноксикусной кислоты с бензальдегид-2,4-дисульфокислотой, сульфокислотами нафталина, аценафтина и др. [130, 140, 141, 143]. Такие иониты представляют интерес, например, для одновременного умягчения и декарбонизации котловой воды и получаются по способу, сходному с тем, который предложен для синтеза ионита из анизола и бензальдегиддисульфокислоты [129] с применением феноксикусной кислоты вместо анизола [75; 74, стр. 33]:



К ионитам этого типа относится леватит CNS [74, стр. 34]. Этот ионит, по данным справочника [70], вырабатывается в ФРГ (Farbenfabrik Bauer A. G.) и имеет обменную емкость 5.0 мг-экв./г. Вызывает сомнение, что леватит CNS, кроме групп SO_3H , содержит не COO^- , а фенольные OH -группы.

Известны также другие способы получения ионитов, в молекуле которых одновременно присутствуют сульфогруппы и связанные простой эфирной связью алифатические остатки, включающие карбоксильные группы [144]. Вместо феноксикусной кислоты можно использовать эфиризованную с помощью хлоркусной кислоты 1,3-диоксибензол-5-карбоновую (резорциловую) кислоту

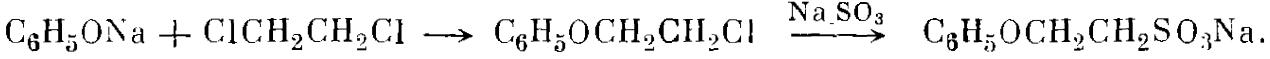


вследствие чего обменная емкость ионита по слабокислотным группам значительно увеличивается.

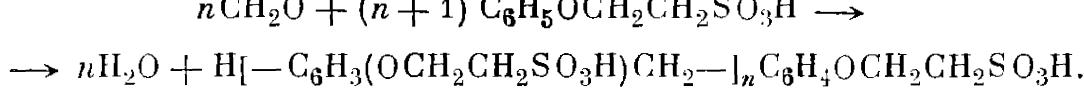
В качестве альдегида используют ацетальдегиддисульфокислоту или бензальдегид-2,4-дисульфокислоту. Поликонденсацию

проводят в щелочной среде, причем в реакционную смесь вводят фенол или резорцин и формальдегид.

Исследования по синтезу и изучению свойствmono- и полифункциональных катионообменных, анионообменных и амфотерных ионитов проводились в СССР. Все полученные иониты представляют собой в основе продукты поликонденсации с формальдегидом простых эфиров фенола, содержащих в связанном простой эфирной связью алифатическом остатке ионогенную группу. Среди указанных монофункциональных катионообменных смол на основе эфиров фенола известны иониты на основе β -феноксиэтилсульфокислоты (иониты КФС) [145—147]. Этот мономер авторы получали путем конденсации фенолята натрия с дихлорэтаном [148] и обработки образовавшегося фенолхлорэтана водным раствором сульфита натрия [146, 149]

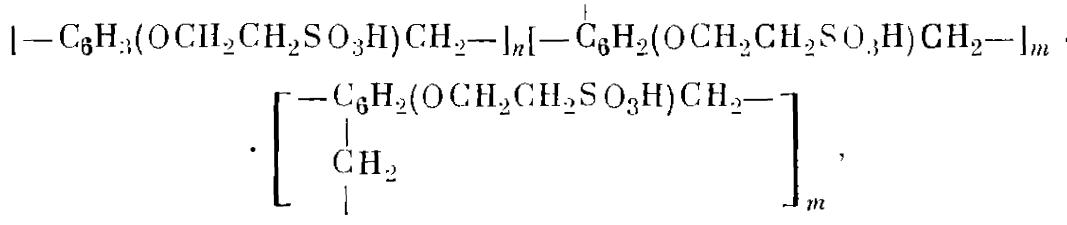


β -Феноксиэтилсульфокислота способна к конденсации с формальдегидом в водном растворе в присутствии катализатора, причем образующиеся плавкие смолы способны переходить при дальнейшем нагревании в нерастворимые иониты. Первая стадия процесса протекает аналогично поликонденсации фенола с формальдегидом в кислой среде с образованием новолаков [100] по уравнению



Строение растворимых продуктов поликонденсации было показано авторами ранее на примере термопластичных продуктов взаимодействия формальдегида с феноксиуксусной кислотой [150]. По мере увеличения соотношения феноксиуксусной кислоты и формальдегида в реакционной смеси происходит понижение молекулярного веса смол, среднего коэффициента их поликонденсации, температуры плавления и набухаемости в воде.

Состав трехмерного продукта поликонденсации может быть выражен [146]



где m — число элементарных звеньев, принявших участие в спивке.

Авторы приводят пример способа синтеза ионита на основе β -феноксиэтилсульфокислоты [145]. 202 г (1 моль) β -феноксиэтилсульфокислоты растворяют в 104 мл 37.6%-го формалина

(1.3 моля CH_2O) и раствор постепенно нагревают до 100°. Мягкий гель извлекают из колбы и до конца нагревают при той же температуре в течение 3 час., причем гель превращается в темно-красную плотную массу. Ионит обрабатывают обычным образом 1 ч. раствором едкого натра и соляной кислоты, промывают водой и сушат. Выход смолы 90% от взятой сульфокислоты. В ионите КФС найдено (в вес. %) [146, 147]: С 48.90; Н 5.41; S 14.58; вычислено для $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ (состав несшитой смолы; т. е. $m=0$): С 50.47; Н 4.67; S 14.95; $K_{\text{n}}=4.8$; $E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}=4.3$ мг-экв./г, что отвечает содержанию серы в ионите 13.8% (92.5% от вычисленной). $E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}=4.3$ мг-экв./г, что близко к обменной емкости, вычисленной для элементарного звена $[-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CH}_2-]$ (4.65 мг-экв./г).

Обменная емкость ионита КФС после нагревания в воде при 100° в течение 12 час. понизилась всего лишь на 2.5%; нагревание при тех же условиях ионита КУ-2 не сопровождалось понижением его обменной емкости. Небольшую потерю обменной емкости ионита КФС авторы объясняют «... спивкой смолы (коэффициент набухания уменьшается на 20%), а не отщеплением сульфогрупп, так как в водных вытяжках серной кислоты не было» [147]. Следует заметить, что при действии даже на весьма устойчивые иониты кипящей воды в течение 12 час. вполне вероятным является частичный гидролиз сульфогрупп. Можно предполагать, что в рассматриваемом случае все же происходило в небольших размерах десульфирование ионитов. Дополнительная спивка без потери ионогенных групп не может сопровождаться падением обменной емкости ионита, а только ухудшением его кинетических характеристик.

Термическая стойкость ионитов КФС, по-видимому, того же порядка, что у сульфофенолформальдегидных ионитов, содержащих SO_3H -группы в ядре. Так, нагревание образца смолы КУ-1 в запаянной ампуле с водой в продолжение 3 час., но при 110 вместо 100°, как в опыте с КФС, вызвало изменение обменной емкости ионита от 2.01 до 1.91 мг-экв./г, т. е. обменная емкость ионита понижалась на 5% [151].

Нагревание [147] ионита КФС на воздухе при температурах 100, 120, 130 и 140° в продолжение 8 час. приводило к понижению обменной емкости от 4.4 до 4.35, 4.10, 3.80 и 3.75 мг-экв./г, т. е. на 1.1, 7.0, 13.5 и 14.7%. Обменная емкость ионита КУ-1 после нагревания на воздухе при 150° в течение 6 час. понизилась от 2.01 до 1.79 мг-экв./г (на 9%) и ионита КУ-2 — от 4.75 до 4.49 (на 5.5%) [151].

Понижение обменной емкости при нагревании ионитов КФС на воздухе авторы [151] справедливо объясняют десульфированием. С уменьшением содержания SO_3H -групп в ионите, а не только с дополнительной спивкой смолы, как считают авторы,

по-видимому, может быть связано уменьшение их коэффициента набухания (до 75% от исходного).

О химической стойкости ионита КФС авторы судили по изменению обменной емкости ионита после действия на него серной кислоты или раствора едкого натра (табл. II.15).

Таблица II.15

Химическая устойчивость ионитов КФС [147]

Условия обработки	Обменная емкость, мг-экв./г	
	КФС	КУ-2
До нагревания	4.20	4.60
После нагревания в течение:		
0.5 часа с 5 н. NaOH . . .	2.70	4.60
0.5 часа с 5 н. H ₂ SO ₄ . . .	4.00	4.60
2 час. с 2.5 н. NaOH . . .	3.32	—
При контакте с 4 н. NaOH в течение		
24 час.	4.22	—

Примечание. Способ определения емкости не указан (предположительно $E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$).

Авторы не приводят для сравнения аналогичных опытов с сульфофенольными ионитами, содержащими сульфогруппу в ядре (например, с ионитом КУ-1). Как признают авторы, при нагревании с концентрированными растворами щелочей ионит КФС малоустойчив. К действию минеральных кислот, не являющихся окислителями, при комнатной и повышенной температуре, а также разбавленных растворов щелочей при комнатной температуре в достаточной мере стабильны иониты не только типа КФС, но также типа КУ-1 [152].

К числу несомненных достоинств ионита КФС нужно отнести его устойчивость к действию некоторых окислителей при комнатной температуре; при действии на ионит КФС 1 н. HNO₃ в течение 48 час. при комнатной температуре обменная емкость его не изменилась.

Поскольку авторы не приводят [145—147] сравнительных результатов определений механической прочности ионитов КФС и сульфофенольных ионитов других типов, трудно с уверенностью судить о преимуществах ионита КФС с этой точки зрения. Ионит КФС находит применение для сорбции ионов металлов и органических оснований [145]. Авторы [146] указывают, что функциональные группы, связанные с ароматическим ядром не непосредственно, а с помощью групп OCH₂ или OCH₂CH₂, отличаются большой подвижностью, что улучшает сорбционные свойства ионитов, в особенности по отношению к многозарядным ионам.

Благоприятные результаты использования простых эфиров фенола для получения химически устойчивых монофункциональных, сильно- и слабокислотных ионитов дали возможность применить этот путь синтеза для получения ряда полифункциональных ионитов [130, 140, 141] путем поликонденсации формальдегида с эфирами фенола вида $C_6H_5OCH_2X$ или $C_6H_5OCH_2CH_2X$, где X — функциональные группы: $COOH$, SO_3H , PO_3H_2 , $N(CH_3)_3$ [146].

Кроме указанных ионитов, синтез которых (а также синтез исходных мономеров для их получения) в ряде случаев был осуществлен впервые, авторы успешно применили метод совместной поликонденсации производных простых эфиров фенолов, содержащих как кислотные, так и основные ионогенные группы, для получения новых амфотерных ионитов. Было показано, что эти иониты могут быть применены в качестве сорбентов для выделения и очистки антибиотиков, а также разделения электролитов [153]. Так, в частности, был осуществлен синтез амфотерных ионитов, содержащих спирокислотные и слабоосновные группы. Для этой цели проводили поликонденсацию эквимолярных количеств диметилфеноксиэтамина и феноксиэтилсульфокислоты при 100° . Обменная емкость ионита по 1 н. $NaOH$ или 1 н. HCl составляет 3.0 мг-экв. г. $K_e = 1.7$.

II. 2. СУЛЬФОКИСЛОТНЫЕ ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ И ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПРОДУКТОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФЕНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

Сульфокислотные иониты на основе термопластичных фенолформальдегидных полимеров (новолачных смол)

Синтез фенолформальдегидных ионообменных сорбентов на основе различных мономерных сульфокислот не является единственным возможным путем получения пера растворимых полиэлектролитов этой группы. В результате работ, начатых в СССР в 1949 г. [154], была установлена возможность получения ионитов путем сульфирования термопластичных продуктов поликонденсации фенола и формальдегида в кислой среде (новолаков, новолачных смол). На первой стадии сульфирования образуются растворимые сульфокислоты, способные к превращению в нерастворимые иониты либо при действии на них формальдегида [82, 155, 156], либо путем дальнейшего их нагревания при высоких температурах без введения специальных сшивящих агентов [82, 156—159]. Обстоятельные исследования ионитов последнего типа были проведены в дальнейшем в Румынии [29, 160—165].

Изучение возможности синтеза сульфофенольных ионитов из растворимых, но стойких в кислой среде продуктов фенолформальдегидной поликонденсации представляло особый интерес. Оно

должно было, с одной стороны, подтвердить предположение о промежуточном образовании растворимых сульфокислот при получении сульфофенольных ионитов. С другой стороны, можно было рассчитывать, что такой путь дает возможность найти новый метод синтеза сульфофенолформальдегидных ионитов, основанный на использовании доступных исходных соединений и позволяющий широко модифицировать свойства ионитов.

Для получения сульфокислотных ионитов были использованы фенолформальдегидные полимеры, полученные при поликонденсации формальдегида с фенолом при различных молярных соотношениях компонентов (b/a) в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора [100, 155, 166, стр. 430].

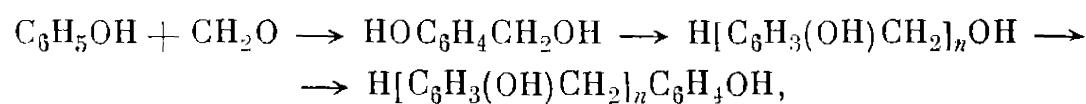
Поликонденсация в присутствии кислых катализаторов и одновременно избыток фенола благоприятствуют образованию постоянно плавких и растворимых в органических растворителях и щелочах полимеров — новолаков. При применении щелочного катализатора, если даже фенол присутствует в небольшом избытке, происходит образование резольных полимеров, способных при нагревании давать неплавкий продукт, нерастворимый в органических растворителях и щелочах (термогеактивная смола в стадии C) [166, стр. 418]; резит [166, стр. 428].

При всех различиях между теориями о структуре новолаков первые можно свести к двум основным группам, рассматривающим новолак либо как продукт этерификации фенолоспиртов и фенола с наличием эфирносвязанного кислорода, либо как полифенол, где метиленовые группы связаны непосредственно с ароматическими ядрами. Подобные же теории были выдвинуты для объяснения структуры резольных полимеров.

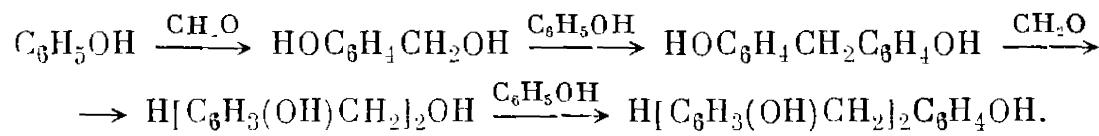
Доказано [100], что новолаки, подобно всем другим фенольформальдегидным полимерам, представляют смеси веществ различного молекулярного веса, в основном принадлежащих к одному и тому же полимергомологическому ряду. Найдено, что содержание кислорода в полимерах, определенное путем элементарного анализа, составляет $^{16}/_{17}$ от содержания гидроксилов. Из этого следует, что нет оснований предполагать в новолаках наличия заметных количеств веществ с эфирносвязанным кислородом. С увеличением молекулярного веса полимера процент гидроксилов в нем уменьшается. Отсюда можно заключить, что полимеры обладают открытой, а не замкнутой цепью, так как в последнем случае процент OH-групп не изменился бы с изменением молекулярного веса. Затем, если бы полимеры содержали значительные количества фенолоспиртов, найденные содержания OH-групп были бы выше рассчитанных. Однако установлено образование фенолоспиртов в качестве промежуточных продуктов на первой стадии поликонденсации в кислой среде.

Очевидно, можно считать доказанным, что новолаки представляют собой смеси полифенолов (обычно называемых полиме-

тиленфенолы, полиметиленполифенолы, мезометиленполифенолы), в которых полностью сохранились гидроксилы прореагировавших молекул фенола. Полиметиленполифенолы при получении новолаков могут образоваться или за счет осмоления фенолоспиртов с дальнейшим уплотнением с фенолом образовавшихся салиретинов



или при уплотнении фенолоспиртов с фенолом — с образованием диоксидифенилметанов, которые могут давать с формальдегидом метилольные производные, в свою очередь способные уплотняться с фенолом

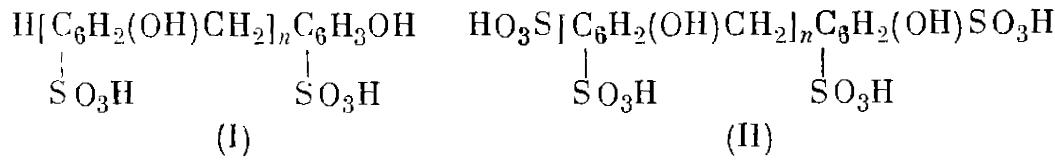


Новолачные полимеры характеризуются сравнительно низкими значениями молекулярного веса (в среднем 600—800), зависящими от соотношения исходных компонентов и продолжительности поликонденсации.

Для сульфирования использовали новолаки молекулярного веса 495—500 и 380—384, т. е. содержащие в среднем от 3 до 5 ароматических ядер. Большая часть опытов [29, 82, 155—165] была проведена с новолаком, полученным при молярном соотношении CH_2O и $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, равном 0.86, т. е. при соотношении, обычно принятом в заводской практике для получения новолачных полимеров [166, стр. 430].

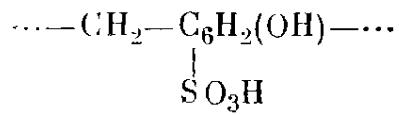
Исследование растворимых продуктов сульфирования фенолформальдегидных новолаков [85]

Максимальное содержание серы в нерастворимых продуктах сульфирования новолаков, полученных без введения сшивающего агента и не подвергавшихся дополнительному нагреванию, достигает 15.5 вес. % [82]. Вполне вероятно, что при сульфировании новолаков $\text{H}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CH}_2]_n\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ вначале происходит образование полиэлектролитов типа



С другой стороны, предполагается, что в растворимых продуктах сульфирования полиметиленполифенолов содержатся ли-

шенные SO_3H -групп звенья [161]. Наряду с этим высказывается мнение, что процесс сульфирования новолачных фенолформальдегидных смол сопровождается разрывом полимерных цепей, носит случайный характер и зависит от степени поликонденсации смолы, размера зерен и числа мест разрыва в смоле [12, 45 стр. 144]. Отсюда, по-видимому, следует, что обменная емкость как нерастворимых, так и растворимых продуктов сульфирования новолаков должна быть заметно ниже теоретической, если считать на элементарное звено



Справедливость или ошибочность этих предположений в значительной мере может быть подтверждена путем определения сульфогрупп непосредственно в растворимых продуктах сульфирования новолаков, являющихся промежуточными соединениями при получении нерастворимых сульфофенолформальдегидных ионообменных смол. Сульфирование смол со средним молекулярным весом 300—500 производили двукратным количеством концентрированной серной кислоты. С увеличением среднего молекулярного веса новолака (M_{cp}) повышается температура его растворения в серной кислоте. Фенол и *n,o*-диоксидифенилметан легко растворяются в серной кислоте при комнатной температуре. Обесфеноленные новолаки, имеющие $M_{cp}=325, 390$ и 420 , переходят в раствор при $90, 120$ и 130° . После осаждения сульфата бария с помощью суспензии карбоната бария из разбавленного раствора сульфокислот новолака в растворе остаются Ва-соли сульфокислот полиметиленполифенолов и фенола. Пробу фильтрата сушат до постоянного веса A и затем прокаливают также до постоянного веса B в присутствии концентрированной H_2SO_4 . Вычисляют «эквивалент» сульфокислот (ϑ_{ek}), содержание в них серы (Q_{S_a}) и соответствующую обменную емкость по сульфогруппам ($E_{SO_3\text{H}}$)

$$\vartheta_{ek} = 116.7 \frac{A}{B} - 67.69;$$

$$Q_{S_a} = \frac{32.07 \cdot 100}{\vartheta_{ek}} \text{ вес.} \%, \quad E_{SO_3\text{H}}^{\text{Ba}} = \frac{1000}{\vartheta_{ek}} \cdot \text{мг-экв./г.}$$

В табл. II. 16 приведены вычисленные значения некоторых величин для производных простейших полиметиленполифенолов, содержащих по одной сульфогруппе в каждом ароматическом ядре, и для производных, содержащих, кроме того, по второй сульфогруппе в *o*- или *n*-положениях к фенольному гидроксили в ядрах, расположенных по концам цепей. В табл. II. 16 приведены также показатели соответствующих фенолсульфокислот.

В табл. II. 17 приведены аналогичные данные, полученные экспериментально для смесей сульфопроизводных полиметиленполифенолов, т. е. для растворимых продуктов сульфирования фенолформальдегидных новолачных смол, а также для двух образцов (№№ 1 и 2) *n*-фенолсульфокислоты различного происхождения. В опыте 1 были получены очень близкие к расчетным данным результаты, в опыте 2 экспериментальные и расчетные данные совпадают (табл. II. 16, *n*=0).

На основании сопоставления результатов анализов смесей сульфокислот новолаков с вычисленными для сульфокислот полиметиленполифенолов данными можно сделать следующие выводы.

1. При сульфировании смесей полиметиленполифенолов, сопровождающемся их растворением в избытке серной кислоты, вначале в каждое ароматическое ядро вступает по одной сульфогруппе. Здесь наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и вычисленных данных для сульфокислот новолаков, обладающих средним молекулярным весом, близким к молекулярному весу индивидуальных полиметиленполифенолов.

2. С повышением температуры или увеличением продолжительности сульфирования (табл. II. 17, опыты 3 и 4; 5, 6 и 7) понижается величина ϑ_{ek} и соответственно возрастают значения Q_{Sa} и E_{SO_3H} . Эта стадия сульфирования, связанная с вступлением в концевые фе-

Таблица II.16

<i>n</i>	$H[C_6H_5(OH)CH_2]_nC_6H_5OH$		$H_2O_3SC_6H_5(OHDCH_2)_nC_6H_5H_2(OH)SO_3H$		ϑ_{ek}	$Q_{Sa},$ вес.-%	$E_{SO_3H},$ мл-экв./г	элементарный состав	молеку- лярный вес	$HO_3SC_6H_5(OHDCH_2)_nC_6H_5H_2(OH)SO_3H$	ϑ_{ek}	$Q_{Sa},$ вес.-%	$E_{SO_3H},$ мл-экв./г
	SO_3H	SO_3H	SO_3H	SO_3H									
0	C_6H_5O	94.41	$C_6H_5O_4S$	174.2	174.2	18.41	5.741	$C_6H_5O_{10}S_3$	384.3	111.4	28.79	8.978	
	$C_{13}H_{12}O_2$	200.40	$C_{13}H_{12}O_8S_2$	360.4	180.2	17.80	5.549	$C_{13}H_{12}O_{14}S_4$	520.5	130.1	24.66	7.688	
1	$C_{20}H_{18}O_3$	306.4	$C_{20}H_{18}O_{12}S_3$	546.5	182.2	17.61	5.488	$C_{20}H_{18}O_{18}S_5$	706.7	141.4	22.68	7.073	
	$C_{27}H_{24}O_4$	442.5	$C_{27}H_{24}O_{16}S_4$	732.7	183.2	17.49	5.455	$C_{27}H_{24}O_{22}S_6$	892.9	148.8	24.55	6.749	
2	$C_{34}H_{30}O_5$	548.6	$C_{34}H_{30}O_{20}S_5$	918.9	183.8	17.45	5.441	$C_{34}H_{30}O_{26}S_7$	1079.0	154.1	20.81	6.489	

Вычисляемые эквивалентные веса и обменные емкости сульфокислот простейших полиметиленполифенолов [85]

Результаты определения «эквивалентов» и обменной емкости растворимых сульфокислот фенолформальдегидных новолаков [85]

Номер опыта	Средний молекулярный вес исходного новолака ($M_{ср}$)	Содержание свободного фенола в новолаке, вес. %	Средний молекулярный вес исходного новолака с учетом содержания фенола	Условия сульфирования новолака		$\vartheta_{ск}$	Q_{S_a} , вес. %	$E_{Ba}^{SO_3H}$, мг-экв., г
				температура, $^{\circ}\text{C}$	время, час.			
1	—	—	—	—	—	176.0	18.22	5.682
2	—	—	—	—	—	174.6	18.37	5.728
3	338	7.45	320	110	3	182.1	17.61	5.488
4	338	7.45	320	110	3	169.8	18.88	5.889
5	397	12.13	360	110—115	3	166.8	19.22	6.030
6	397	12.13	360	110—115	4	159.9	20.04	6.253
7	397	12.13	360	110—115	7	157.6	20.34	6.345
8	402	9.89	371	110	3	179.5	17.86	5.600
9	—	—	—	115	3	165.8	19.34	6.032
10	—	0.00	—	140	2	159.3	20.35	6.277

нольные ядра вторых сульфогрупп, протекает более медленно, чем первая. В опытах 7 и 8 обменная емкость растворимых продуктов сульфирования близка к теоретической (табл. II. 16, $n=3$).

Таким образом, продукты первой стадии сульфирования представляют собой смеси производных полиметиленполифенолов, подобных начальным растворимым продуктам поликонденсации сульфокислот фенола с формальдегидом, и содержат по одной сульфогруппе на каждое ароматическое ядро. При продолжении реакции сульфогруппы вступают также в оставшиеся незамещенными *o*- или *n*-положения концевых ядер цепей сульфокислот полиметиленполифенолов. Образовавшиеся сульфокислоты новолаков переходят в раствор в избытке серной кислоты.

Растворимые продукты сульфирования новолаков, по-видимому, устойчивы и при более жестких условиях нагревания. Об этом можно косвенно судить, по тому, что иониты CH_3SO_3^- , полученные при одинаковых условиях термической обработки нерастворимого продукта сульфирования, но различающиеся по условиям нагревания исходной сульфомассы, очень близки между собой по свойствам.

Хотя в процессе растворения новолаков в концентрированной серной кислоте при $100—120^{\circ}$ могут в некоторой степени происходить процессы окисления, однако нет оснований считать, что деструкция сульфокислот с образованием карбонильных или карбоксильных групп [152] происходит в значительной степени, как это предполагалось [12, 45, стр. 144]. В инфракрасном спектре

пленки, отлитой из водного раствора сульфокислот новолака, полос колебаний, подтверждающих содержание указанных групп, обнаружено не было (рис. II. 8, стр. 214).

Иониты на основе сульфокислот фенолформальдегидных новолаков и формальдегида* [82, 155, 158]

Первая стадия синтеза — сульфирование новолака — является общей для обоих вариантов получения сульфоноволачных ионитов. Эта стадия состоит в нагревании смолы с серной кислотой в указанных выше (стр. 166) условиях до полного растворения новолака. В результате получается темноокрашенный раствор, способный смешиваться с водой во всех отношениях. Он состоит в основном из не вступившей в реакцию кислоты и сульфокислот полиметиленполифенолов. К охлажденной до комнатной температуры и разбавленной водой (25 вес.% от веса смеси) сульфомассе прибавляют формалин. Обычно после введения формалина и тщательного перемешивания содержимое реакционного сосуда переводят на металлические противни, которые помещают в термостат. При 70—80° сульфомасса превращается в гель, который дополнительно нагревают. После нагревания в течение того или иного промежутка времени продукт подвергают обычной обработке.

Иониты, полученные с применением олеума (14.92 вес.% SO₃) и концентрированной серной кислоты, характеризуются примерно одинаковыми показателями. Увеличение количества серной кислоты более 2 вес. ч. на 1 вес. ч. новолака (~2.1 моля H₂SO₄ на элементарное звено [C₆H₃(OH)CH₂]) практически не приводит к дальнейшему повышению обменной емкости ионитов. Напротив при уменьшении количества H₂SO₄ до соотношения серная кислота/новолак, равном 1:1, были получены продукты, E_{SO₃H} которых была в 1.4 раза ниже, чем у ионитов, полученных при соотношении серная кислота/смола, равном 2:1.

Нагревание геля обычно проводят при 100°. Повышение температуры приводит к заметному снижению содержания серы в ионитах. Так, после нагревания геля при 180° в течение 3 час. получили ионит, E_{SO₃H} которого была в 2.2 раза ниже, чем у ионита, полученного при нагревании в течение 12 час. при 100° (1.6 мг-экв./г вместо 3.5).

Опыты синтеза катионитов из новолаков, имеющих средний молекулярный вес, близкий к 400, показывают, что путем изменения количества формальдегида (от 1 до 4 молей на моль исходного новолака) и продолжительности обработки геля при 100° от 1 до 16 час. удается изменить в широких пределах обменную

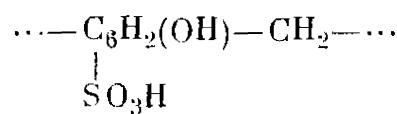
* Условное название — СНФ.

Свойства ионитов СНФ в зависимости от количества введенного формальдегида и от продолжительности нагревания (при 100°) геля [155]

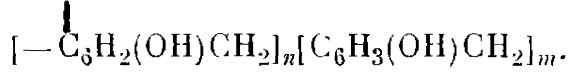
Показатели	Количество СНФ в молях на 1 моль (400 г) новолака	Время нагревания, час.			
		1	4	8	16
Обменная емкость по сульфогруппам $E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$, мг-экв./г	1	4.12	3.62	3.55	3.56
	2	3.39	3.04	2.89	2.79
	4	2.60	2.04	1.78	1.76
Коэффициент набухания K_n	1	5.1	4.9	4.4	3.7
	2	2.5	2.4	2.1	2.0
	4	2.3	1.6	—	1.6
Степень измельчения, %	1	13.4	6.0	1.0	0.0
	2	5.0	3.0	0.0	0.0
	4	1.0	0.0	0.0	0.0
Действие 1 н. HNO_3 в течение 3 суток при комнатной температуре потеря в весе, вес. %	1	100 (полностью растворилась)	100 (полностью растворилась)	Превратились в сильно набухшую полужидкую массу	
	2	12.5	10.0	5.0	4.5
	4	5.0	5.0	—	2.5
обменная емкость по сульфогруппам $E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$, мг-экв./г	1	Полностью растворились	Полностью растворились	Превратились в сильно набухшую полужидкую массу	
	2	1.79	1.83	1.61	1.58
	4	1.50	1.29	1.31	1.23
Обменная емкость по сульфогруппам $E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$ (мг-экв./г) после действия в течение 3 суток 0.1 н. KOH при комнатной температуре	1	4.13	3.42	3.52	3.53
	2	3.38	3.06	2.86	2.74
	4	2.54	2.05	1.81	1.72

емкость (от 1.7 до 4.1 мг-экв./г) и коэффициент набухания (от 1.6 до 5.1) получаемых катионитов при сохранении ими в большинстве случаев достаточной механической прочности (табл. II. 18).

При наличии одной сульфогруппы в каждом звене сульфоноволака, т. е. при наличии цепей, состоящих преимущественно из звеньев



в растворимой сульфосмоле должно содержаться 17.2 вес.% серы, что соответствует обменной емкости 5.37 мг-экв./г. Однако, поскольку в таком продукте все звенья содержат трехзамещенные (в *o*- и *n*-положении) производные фенола, спивка молекул может произойти путем замещения сульфогрупп в некоторых звеньях метиленовыми группами, или следует допустить, что в сульфоноволаке часть звеньев не содержит сульфогрупп и его молекула имеет строение



Однако было показано, что в описанных условиях сульфирования на первой его стадии из новолака образуются, в основном, производные, содержащие по одной SO_3H -группе в каждом ароматическом ядре.

Таким образом, образование нерастворимых сульфокислот, как и при взаимодействии сульфокислот фенола с формальдегидом, связано с замещением SO_3H -групп в некоторых звеньях метиленовыми группами. Как и при получении ионитов из сульфокислот фенола, в рассматриваемом случае коэффициент набухания и обменная емкость ионитов снижаются при увеличении количества введенного формальдегида и при увеличении продолжительности термообработки ионитов. Иными словами, эти факторы способствуют увеличению степени «сшивости» смол, причем одновременно имеет место понижение содержания в них сульфогрупп, характеризующих обменную емкость ионитов.

Исследование полученных сульфоноволачных катионитов показывает, что наиболее набухающие и, следовательно, наименее сшитые полимеры, полученные с применением формальдегида в количестве 1 моль приблизительно на одно звено $[-C_6H_3(OH)CH_2]$, имеют обменную емкость, не превышающую 4.1 мг-экв./г, что соответствует содержанию 13.1 вес.% серы, если вся она присутствует в виде титруемых SO_3H -групп. При увеличении количества формальдегида в 4 раза K_n уменьшается в 2.2—3 раза, а $E_{SO_3H}^{Na}$ в 1.6—2 раза (в тем большей степени, чем больше время термообработки). Аналогичное снижение емкости, наблюдается также, хотя и в значительно меньшей степени, при увеличении времени нагревания геля при 100° при каждой заданной концентрации формальдегида в исходной смеси, что также связано со спивкой молекул, поскольку одновременно снижается коэффициент набухания смолы. При увеличении времени нагревания геля при 100° K_n снижается за время нагревания от 1 до 8 час. — в 1.2—1.4 раза, а $E_{SO_3H}^{Na}$ в 1.15—1.45 раза — в зависимости от количества введенного формальдегида (табл. II. 18). Самое значительное уменьшение коэффициента набухания и содержания серы в ионитах (общего и в составе SO_3H -групп Q_{S_a}) наблюдается за первые часы нагревания геля.

После 8 час. нагревания при 100° дальнейшего изменения $E_{\text{SO}_3\text{H}}$ практически не наблюдается. Понижение K_n при увеличении времени нагревания при 100° в большей степени наблюдается у ионитов, полученных в присутствии больших количеств формальдегида.

Механическая прочность ионитов возрастает по мере увеличения продолжительности нагревания геля и оказывается удовлетворительной даже при сравнительно большой набухаемости (например, при $K_n = 3.7$ и $E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}} = 3.56 \text{ мг-экв./г}$).

$E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$ ионитов СНФ после их обработки 0.1 н. раствором KOH в течение 3 суток практически не изменяется, но при действии 1 н. HNO_3 в тех же условиях она сильно снижается, по-видимому вследствие частичного замещения сульфогрупп нитрогруппами, что было показано также для ионитов СБС [167] и КУ-1 [168]. При действии азотной кислоты иониты частично переходят в раствор, тем в большей степени, чем меньше сшивавшего агента было введено в реакционную смесь и чем меньше времени продолжалось нагревание гелей.

О термической устойчивости ионитов СНФ можно судить, сопоставляя значения обменной емкости, полученные путем титрования воздушно-сухих и высушенных при 110° образцов ионитов (табл. II.19).

Таблица II.19

Влияние высушивания при 110° на обменную емкость ионитов СНФ [71]*

$E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}, \text{мг-экв./г}$		Коэффициент кажущегося увеличения обменной емкости ионита после прогрева E''/E'
воздушно-сухого ионита E'	высшенного ионита (кажущаяся) E''	
4.12	4.59	1.11
3.38	3.73	1.10
3.06	3.44	1.12
2.89	3.22	1.11

* Время высушивания образцов ионитов 26—33 часа.

Полученные данные позволяют заключить, что по основным показателям (обменной емкости, химической, термической и механической стойкости) сульфоиониты, полученные из фенолформальдегидных новолаков и формальдегида (иониты СНФ), не уступают ионитам на основе сульфокислот формальдегида и фенола и, очевидно, могут быть использованы наряду с последними или взамен их. Удовлетворительная механическая прочность ионитов

СНФ даже при сравнительно высоких коэффициентах набухания дает основания к возможному их использованию для сорбции больших органических ионов.

Иониты на основе сульфокислот
фенолформальдегидных новолаков,
полученных при повышенных температурах*

Возможность превращения термопластичных новолачных смол в нерастворимые продукты без дополнительного введения формальдегида или гексаметилентетрамина до последнего времени была неизвестна. В результате проведенных исследований в 1949 г. было установлено [154], что нерастворимые иониты могут быть получены при обработке новолака серной кислотой в особых условиях, а именно при температурах, превышающих 150°, если после растворения новолака в серной кислоте и образования растворимых сульфокислот продолжать нагревание смеси при той же или при более высокой температуре (165—175°). В определенный момент нагревания, сопровождающегося выделением сернистого ангидрида, раствор претерпевает резкое изменение и превращается в нерастворимый темный гель, обладающий низкой механической прочностью, высоким коэффициентом набухания и способностью сильно окрашивать воду. Прочность геля возрастает по мере дальнейшего нагревания, уменьшается его набухаемость в воде и способность окрашивать воду.

Полученный сильнокислотный ионит содержит до 14.5 вес. % серы, большая часть которой (12.5%) присутствует в смоле в форме титруемых сульфогрупп. Последнее обстоятельство объясняет тот факт, что эти смолы обладают значительной обменной емкостью (до 3.9 мг-экв./г), величина которой зависит от условий сульфирования. С другой стороны, изменения условия получения смолы, можно в известных пределах (от 1.3 до 1.8) изменять степень ее набухания в воде.

Неоспоримое достоинство ионитов типа СН заключается в том, что они, по-видимому, являются единственным видом сульфо-фенолформальдегидных ионитов, обладающих высокой обменной емкостью при низких коэффициентах набухания и достаточной механической прочности.

Как было указано выше, высоких показателей обменной емкости можно достигнуть для продуктов на основе фенолсульфокислот или сульфокислот полиметиленполифенолов (новолачных полимеров), превращаемых в нерастворимые иониты, с помощью относительно небольших количеств формальдегида. Такие иониты отличаются, однако, повышенной набухаемостью в воде. Понижение набухаемости ионитов, сопровождающееся

* Условное название — СН.

повышением их механической прочности, можно достигнуть путем увеличения количества вводимого в сульфомассу формальдегида, что приводило к заметному понижению их обменной емкости. Так, например, были получены иониты СНФ и СН с коэффициентом набухания 1.8, обладающие обменной емкостью около 2.4 и 3.7 мг-экв./г.

В табл. II.20 показаны результаты опытов по изучению влияния концентрации сульфирующего агента на свойства ионитов СН.

Таблица II.20

Свойства ионитов СН в зависимости от концентрации сульфирующего агента [157, 159]

Сульфирующий агент	Условия нагревания геля		Содержание серы, вес.%		Обменная емкость $E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$, мг-экв./г	K_n
	температура, °C	время, час.	Q_S	Q_{S_a}		
Олеум (7.4 вес.% SO ₃)	180	2	13.31	11.46	3.58	2.2
H ₂ SO ₄ (98%-я)			12.47	10.40	3.25	2.1
Олеум (7.4 вес.% SO ₃)	180	4	—	10.00	3.45	2.1
H ₂ SO ₄ (98%-я)			—	10.21	3.49	1.5
Олеум (7.4 вес.% SO ₃)	180	8	10.24	9.60	3.00	1.8
H ₂ SO ₄ (98%-я)			9.67	8.51	2.66	1.4

Иониты, полученные с 98%-й и дымящей (7.4 вес.% SO₃) серной кислотой, имеют примерно одинаковые показатели $E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$ ионитов, полученных с 92%-й H₂SO₄, в 1.3—1.4 раза ниже, чем ионитов, полученных с олеумом (14.9 вес.% SO₃). Наиболее целесообразным, по-видимому, следует признать применение 98%-й H₂SO₄.

Увеличение избытка сульфирующего агента по отношению к новолаку сверх двукратного по весу почти не приводит к дальнейшему повышению обменной емкости ионитов (табл. II. 21). Однако при весовом соотношении 2 : 1 * оказывается затруднительным перемешивание сульфомассы, и растворение смолы в серной кислоте протекает медленно, вследствие чего оптимальным следует признать отношение 3 : 1.

Нагревание геля при температурах, превышающих 180°, приводит к значительному снижению $E_{\text{SO}_3\text{H}}$ ионитов за счет отщепления сульфогрупп (табл. II. 22) и особенно интенсивно протекающих процессов окислительной деструкции. Несмотря на то,

* Весовое соотношение сульфирующего агента и смолы 2 : 1 и 3 : 1 при 98%-й H₂SO₄ соответствует молярному соотношению H₂SO₄ и новолака H[C₆H₃(OH)CH₂]_n — 2.07 : 1 и 3.11 : 1.

Свойства ионитов СИ в зависимости от соотношения сульфирующего агента и смолы при нагревании при 180° [159]*

Сульфирующий агент	Весовое соотношение сульфирующего агента и смолы	Время нагревания, час.	Содержание серы, вес. %		Обменная емкость		$K_{\text{и}}$
			Q_S	Q_{S_a}	$E_{\text{SO}_3\text{H}}$, мг-экв. г	$\text{ДОЕ}^{\text{Na}, ***}$, мг-экв./л	
H_2SO_4 (98%-%)	4 : 1	2	13.81	12.06	3.77	—	3.4
	2 : 1	2	—	12.16	3.80	390 (20 : 5)	2.2
	4 : 1	3	—	11.94	3.73	360 (20 : 5)	2.3
	2 : 1	3	—	11.62	3.62	360 (20 : 5)	1.8
	4 : 1	4	13.25	11.50	3.60	390 (20 : 5)	2.0
	2 : 1	4	—	11.00	3.40	360 (20 : 5)	1.8
H_2SO_4 (92%-%)**	4 : 1		12.83	10.21	3.19	—	—
	2 : 1		12.22	10.14	3.17	—	—
Олеум 7.4% вес.% SO_3	3 : 1	3	—	11.25	3.52	—	4.9
	2 : 1	3	—	11.41	3.57	—	1.75

* См. примечание к ст. 171.

** Без нагревания.

*** Цифры (20 : 5 и т. д.) обозначают выделу соли набухшего ионита (см) и скорость фильтрования раствора — мл/час.

что нагревание геля при $20-220$ сильно понижает содержание сульфогрупп в ионитах, при этом еще наблюдается некоторое повышение ДОЕ^{Na} за счет понижения $K_{\text{и}}$. Нагревание геля при 260° дает материал с очень низкой обменной емкостью.

При увеличении времени нагревания геля, хотя и не с такой скоростью, как при повышении температуры нагревания, значения Q_S и Q_{S_a} снижаются.

Значение ДОЕ^{Na} , отнесенное к единице набухшего в воде материала, в связи с уменьшением $K_{\text{и}}$ ионитов до некоторого предела возрастает, после чего начинает падать, несмотря на продолжающееся уменьшение $K_{\text{и}}$. В зависимости от температуры нагревания геля и от используемой аппаратуры указанные изменения происходят с большей или меньшей скоростью (табл. II.23).

Нагревание гелей при температурах, более низких, чем 160° , приводит к получению сильно набухающих и механически не прочных образцов, причем в начальной стадии нагревания гели, не промытых от избытка H_2SO_4 , при 160° и на всех стадиях нагревания при более низких температурах наблюдается не понижение, а некоторое возрастание обменной емкости, сопровождающееся постепенным уменьшением $K_{\text{и}}$.

Свойства ионитов СН в зависимости от температуры нагревания геля * [157] ($b/a = 0.86$) * (Весовое соотношение сульфирующего агента и смолы 4 : 1)

Сульфирующий агент	Условия нагревания геля		Содержание серы, вес.%		Обменная емкость		K_H
	температура, °C	время, час	Q_S	Q_{S_a}	E_{SO_3H} , мг-экв./г	ДОЕ ^{Na} , мг-экв./л	
H_2SO_4 (98%-я)	180	2	13.81	12.06	3.77	230 (20 : 5)	—
	220	2	10.48	8.42	2.68	370 (20 : 5)	1.5
	260	2	5.37	2.05	0.65	20 (20 : 5)	1.2
H_2SO_4 (92%-я)	180	4.5	11.62	9.50	2.97	—	2.1
	200	4.5	9.74	8.10	2.53	—	1.8
	220	4.5	5.94	4.83	1.51	—	1.3

* См. стр. 164—165.

Оптимальным режимом термообработки геля, по данным авторов [154, 157, 159], является его нагревание при 160—180° в продолжение 8—16 час. Степень измельчения ионитов [68, стр. 106], полученных в этих условиях, не превышает 2—2.5%; примерно такими же показателями обладает сульфофенольный ионит КУ-1.

Румынские ученые [29, 160] детально исследовали условия синтеза сульфоноволачных ионитов типа СН, причем также установили влияние на их свойства количества сульфирующего агента (4,3 и 2 вес. ч. 96%-й H_2SO_4 на 1 вес. ч. новолака) и температуры и продолжительности нагревания нерастворимого продукта поликонденсации. Сульфирование новолака проводили при 145—150° в течение 1—5 час. Полученную черную вязкую жидкость нагревали далее до 160—180° для образования геля. Гель промывали водой и нагревали в течение различных промежутков времени и при разных температурах (160—220°). Иониты обрабатывали далее обычным образом. У полученных образцов определяли в динамических условиях обменные емкости $E_{SO_3H+COOH(d)}^{Ca}$, называемой авторами [29, 160] «общей», — по 0.1—0.2 н. $Ca(CH_3COO)_2$; $E_{SO_3H}^{Ca}$ — по 0.1—0.2 н. раствору $CaSO_4$. По разности $E_{SO_3H+COOH(d)}^{Ca} - E_{SO_3H}^{Ca}$ вычисляли обменную емкость по COOH-группам: E_{COOH}^{Ca} . Кроме того, определяли содержание серы (Q_S) и коэффициента набухания ($K_{w(t)}$). Последний определяли как отношение между весом набухавшего в течение 24 час. в воде ионита после удаления избытка воды отсасыванием и весом воздушно-сухого ионита.

Из рис. II. 5 видно, что с повышением температуры нагревания

Свойства ионитов СН в зависимости от продолжительности нагревания геля при 180° [159]
(Весовое соотношение сульфирующего агента и смолы 4:1)

Сульфирующий агент	Время нагревания геля, час.	Содержание серы, вес. %		Обменная емкость		$K_{\text{н}}$
		Q_S	Q_{S_a}	$E_{\text{SO}_3\text{H}, \text{д}}^{\text{Na}}$, мг-экв./г	ДОЕ $^{\text{Na}}$, мг-экв./л	
Олеум 7.4% SO ₃	2	13.31	11.46	3.58	710 (50 : 5)	2.2
	4	—	10.00	3.13	780 (50 : 5)	2.1
	8	10.24	9.60	3.00	910 (50 : 5)	1.8
H ₂ SO ₄ 98%-я	3	12.99	10.90	3.41	—	2.2
	4	12.31	10.88	3.40	—	1.9
	5	11.46	9.86	3.08	—	1.8
	9	10.61	9.06	2.83	—	1.7

нерасторимых продуктов величина $E_{\text{SO}_3\text{H}}$ понижается более быстро, чем при увеличении продолжительности нагревания. Некоторое повышение обменной емкости наблюдается при увеличении соотношения серная кислота/новолак до 4 : 1.

По данным авторов [160], изменение общей обменной емкости $E_{\text{SO}_3\text{H}+\text{COON(д)}}^{\text{Ca}}$ ионитов определяется главным образом изменением $E_{\text{SO}_3\text{H(д)}}^{\text{Ca}}$. Изменение $E_{\text{COON(д)}}^{\text{Ca}}$ происходит только в небольшой степени, причем преимущественно при температурах выше 200° и соотношении серной кислоты к новолаку, равном 4 : 1. Следует заметить, что указание авторов [29, 160—165] на присутствие в сульфоноволачных ионитах, полученных при 160—180°, карбоксильных групп в количестве 0.4—0.5 мг-экв./г едва ли можно считать твердо установленным [169], о чём будет сказано ниже.

Понижение $K_{\text{n(b)}}$ ионитов наблюдается как при увеличении времени нагревания, так и при повышении температуры нагревания (рис. II.6 [93]). Понижение $K_{\text{n(b)}}$ происходит главным образом в течение первых часов нагревания: через 7—9 час. это понижение минимально. В отличие от $E_{\text{SO}_3\text{H(д)}}^{\text{Ca}}$ $K_{\text{n(b)}}$ в значительно большей степени зависит от соотношения H₂SO₄/смола. Уменьшение количества H₂SO₄ приводит к получению ионитов с меньшим $K_{\text{n(b)}}$, тогда как соответственное уменьшение $E_{\text{SO}_3\text{H(д)}}^{\text{Ca}}$ происходит только в небольшой степени. Это наблюдение представляет несомненный интерес потому, что открывает возможность получения ионитов, различающихся по способности к набуханию и близких по обменной емкости. Так, авторы [160] получили сульфированием новолака при соотношении серной кислоты к смоле, равном

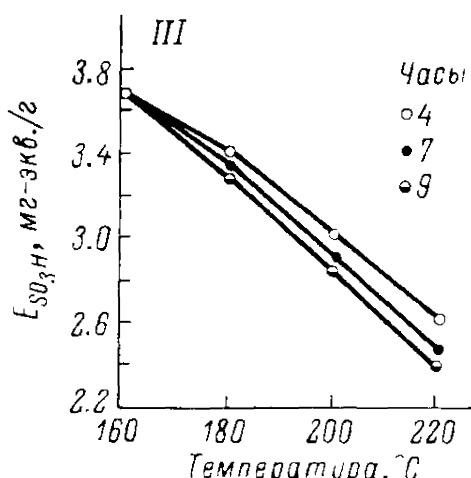
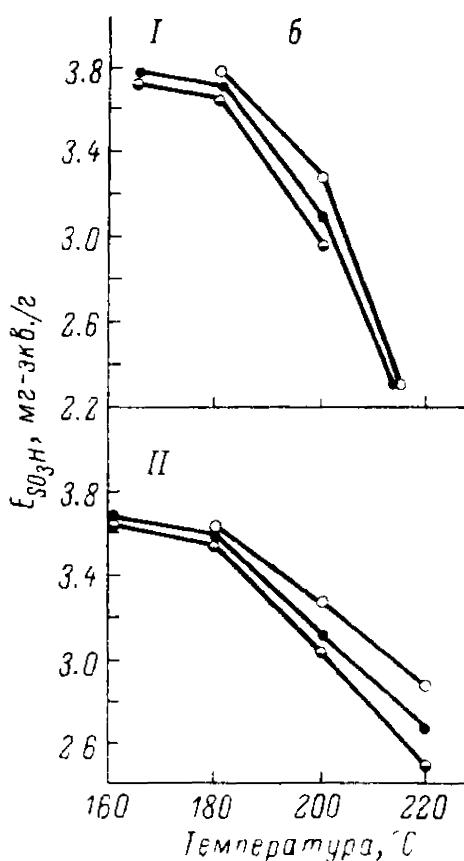
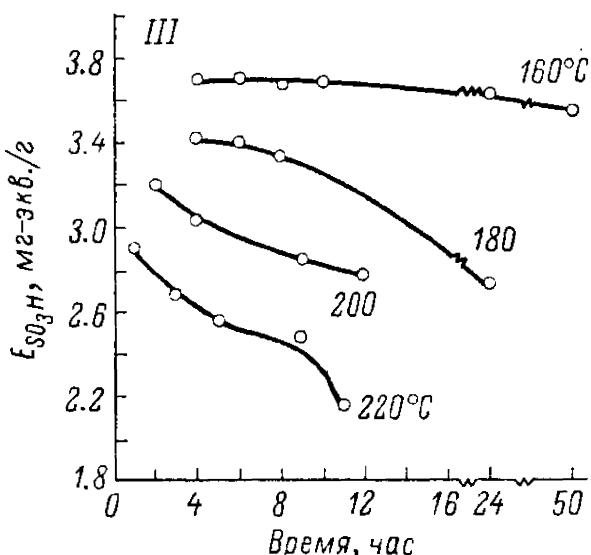
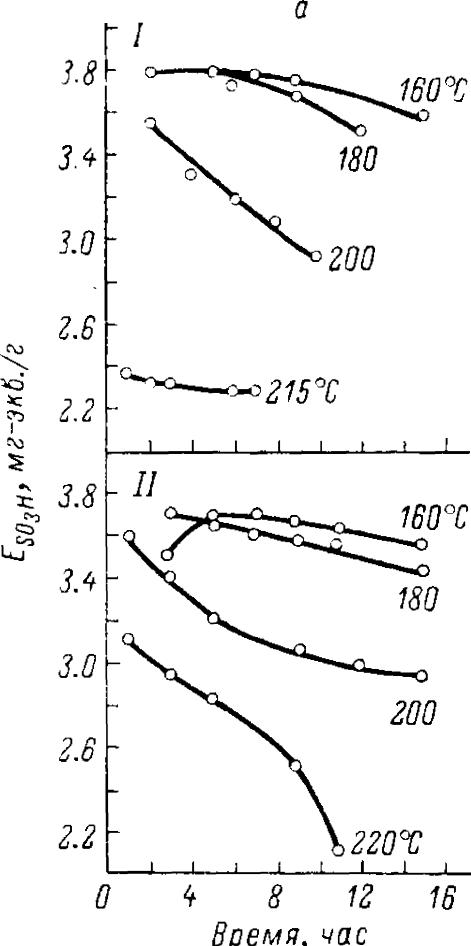


Рис. II.5. Зависимость обменной емкости E_{SO_3H} ионитов на основе новолачных смол от времени (*a*) и температуры нагревания геля [160].

Весовые соотношения серная кислота—новолак: I — 4 : 1, II — 3 : 1, III — 2 : 1.

4 : 1 и 3 : 1, и нагревании геля в продолжение 5 час. при 160—165° образцы ионитов, $E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Ca}}$, соон_(д) и $K_{\text{в(в)}}$, которых составляли 4.27 мг-экв./г и 2.04 и 4.10 мг-экв./г и 1.2.

По данным авторов [160], механическая прочность ионитов рассматриваемого типа увеличивается с повышением температуры и времени нагревания геля. Для получения ионитов с хорошей обменной емкостью и достаточной механической прочностью рекомендуется нагревать гель при 160° в течение 8—10 час. Было

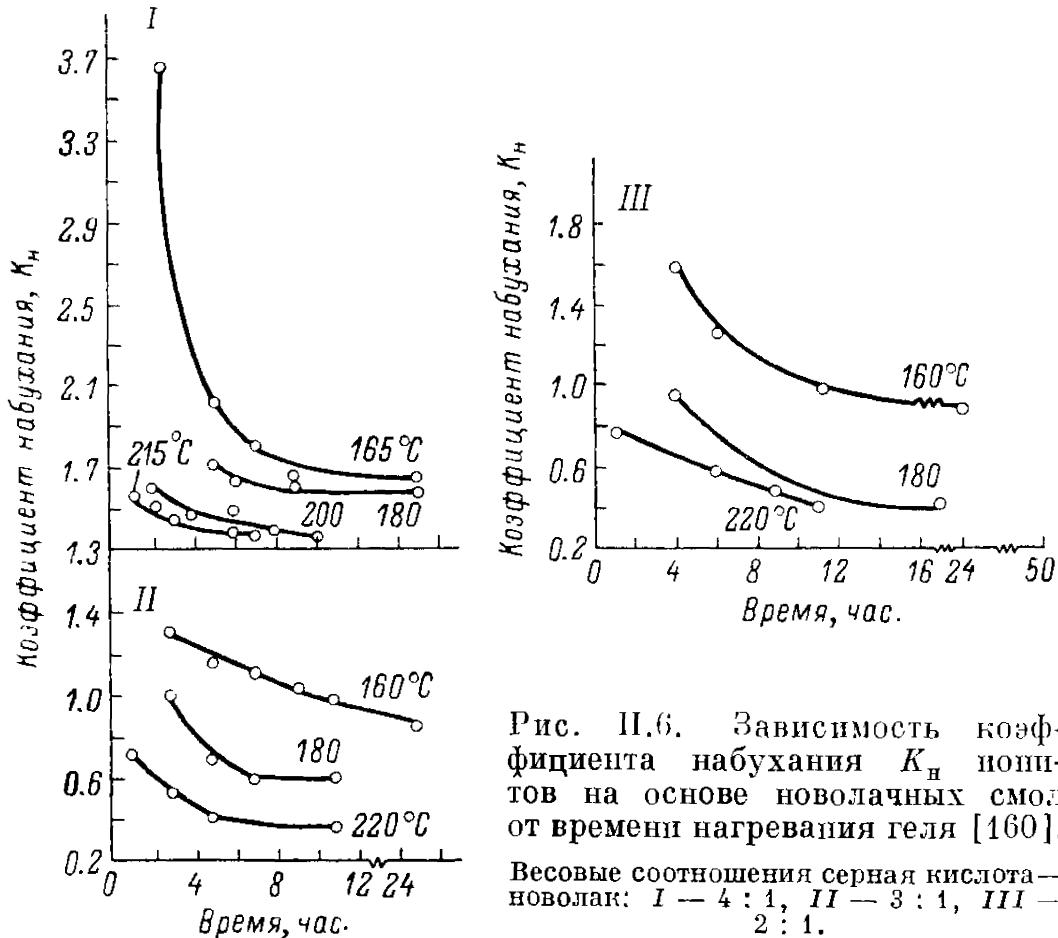


Рис. II.6. Зависимость коэффициента набухания K_h ионитов на основе новолачных смол от времени нагревания геля [160]. Весовые соотношения серная кислота—новолак: I — 4 : 1, II — 3 : 1, III — 2 : 1.

указано ранее, что температура нагревания нерастворимых продуктов типа СН должна быть не ниже 160°. В отличие от описанных ранее сульфофенолформальдегидных и, в частности, сульфо-новолакформальдегидных ионитов (СНФ) гели необходимо нагревать при более высоких температурах, однако применение температур выше 180° приводит к заметному снижению обменной емкости ионитов.

По данным румынских исследователей [29], нерастворимые продукты типа СН следует освобождать от избытка серной кислоты до термической обработки геля для лучшего удаления из него растворимых соединений, так как полученные таким путем иониты обладают более компактной структурой и менее растворимы, чем иониты, полученные нагреванием не отмытых от серной кислоты гелей.

Влияние условий обработки нерастворимых сульфосмол СН на свойства ионитов [170]

Условия обработки нерастворимой сульфосмолы СН	Свойства исходных образцов ионитов		Свойства ионитов после воздействия:											
			воды (30 мин. на водяной бане)			5 н. NaOH (30 мин. на водяной бане)			1 н. HNO ₃ (48 час. при 20°)			10% - й H O ₂ (48 час. при 20°)		
	[Na] _{ESO₃H} , мг-экв./г	K _H	[Na] _{ESO₃H} , мг-экв./г	K _H	уменьшение веса, %	[Na] _{ESO₃H} , мг-экв./г	K _H	уменьшение веса, %	[Na] _{ESO₃H} , мг-экв./г	K _H	уменьшение веса, %	[Na] _{ESO₃H} , мг-экв./г	K _H	уменьшение веса, %
Без дополнительного нагревания смола промыта водой	3.87	3.7	3.94	3.2	2.1	3.83	4.6	20.6	2.89	4.3	63.8	Полная деструкция		
Нагревание при 90° 40 час. с последующей промывкой	3.58	2.7	3.56	3.1	2.7	3.64	3.3	10.3	3.55	3.0	2.0	То же		
Нагревание в тех же условиях. Промывка водой до и после нагревания	3.66	3.0	3.66	2.7	0.0	3.75	3.8	5.5	3.72	3.1	0	»	»	
Нагревание при 180° 8 час. с последующей промывкой	3.38	1.3	3.39	1.3	0.0	3.57	1.6	2.9	3.41	1.3	0	3.82	2.7	5.0
Нагревание в тех же условиях. Промывка водой до и после нагревания	3.20	2.0	3.22	1.8	0.5	3.26	2.3	8.8	3.22	1.9	0	3.42	3.5	—

Приведенные в статье [170] показатели не дают оснований для таких заключений. Химическая устойчивость тех и других образцов была примерно одной и той же (табл. II.24). Образцы были довольно устойчивы к действию 1 н. HNO_3 при комнатной температуре и неустойчивы к 10%-й H_2O_2 , вызывающей полную деструкцию почти всех образцов (несколько более устойчивыми к H_2O_2 были образцы, нагревание которых производилось при 160°).

В аналогичных условиях нагревали нерастворимые продукты поликонденсации фенолсульфокислоты с формальдегидом. Десульфирование предварительно промытой смолы было более значительным, чем у смолы, содержащей во время нагревания неудаленную серную кислоту.

Таким образом, нагревание сульфофенолформальдегидных гелей для понижения их растворимости в воде и повышения химической устойчивости и механической прочности желательно производить непосредственно после образования геля в присутствии неудаленного избытка сульфирующего агента. Десульфирование ионитов в процессе нагревания в этом случае происходит в меньшей степени, чем при нагревании предварительно промытых водой гелей. Сам процесс промывки неотверженной смолы длителен и трудоемок. Остальные свойства ионитов приблизительно те же, что у ионитов, полученных без промежуточной промывки геля водой.

Выводы советских и румынских исследователей об условиях получения и свойствах сульфоноволачных ионитов типа СН в основном совпадают.

Можно считать, что оптимальными условиями получения ионитов СН являются сульфирование фенолформальдегидного новолака трехкратным по весу количеством 98%-й H_2SO_4 и нагревание полученного геля при $160-180^\circ$ в продолжение 8—16 час. Полученные в этих условиях иониты обладают обменной емкостью $E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}} = 3.6-3.8$ мг-экв./г, коэффициентами набухания $K_n = 1.5-1.8$ и удовлетворительной химической и механической устойчивостью. Химическая устойчивость ионитов СН такая же, что и у ионитов СНФ. Иониты СН, как и любые сульфофенольные иониты, устойчивы к разбавленным и концентрированным кислотам, не являющимся окислителями, неустойчивы к азотной кислоте.

Показатели термической устойчивости ионитов СН при 110° (табл. II.25) такие же, как и у ионитов СНФ и других сульфофенольных ионитов.

В опытах поликонденсации *n*-фенолсульфокислоты с формальдегидом польские ученые [7—9, 11] показали, что главной причиной отщепления сульфогрупп (в особенности при температурах, больших 140°) является действие формальдегида на фенолсульфокислоту. Они приняли во внимание возможность получения суль-

Таблица II.25

**Влияние высушивания при 110° в продолжение 40 час.
на обменную емкость ионитов СН [71]**

$E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$, мг-экв./г воздушно-сухого ионита E_1	высшенного ионита (кажущаяся) E_2	Коэффициент кажущегося увеличения обменной емкости ионита после прогрева E_2/E_1
4.06	4.53	1.11
4.02	4.47	1.11
3.99	4.37	1.10
3.94	4.36	1.11

фоионитов СН с хорошими ионообменными свойствами на основе новолака без применения формальдегида в качестве сивающего агента и поставили опыты получения ионитов из фенолсульфокислоты и формальдегида при избытке первого компонента, причем проводили поликонденсацию при повышенных температурах, «чтобы ограничить влияние альдегида и повысить влияние температуры» [10, 11]. В проведенном для сравнения опыте конденсации при 110° были получены только растворимые продукты. При 160 и 190° образовались нерастворимые иониты (табл. II.26).

Таблица II.26

**Свойства ионитов на основе *n*-фенолсульфокислоты
и формальдегида, полученных при молярном соотношении
компонентов 1:0.8 и повышенных температурах
нагревания геля [10]**

Свойства ионита	Температура нагревания геля в течение 12 час.	
	160° (6)	190° (7)
$E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}(\text{д})$, мг-экв./г	2.95	2.03
Q_S , вес. %	11.19	8.39
E_S , мг-экв./г	3.49	2.62
K_n	1.61	1.20

Полученные при высоких температурах образцы ионитов обладают вполне удовлетворительной обменной емкостью и меньшей набухаемостью, чем образцы с такой же приблизительно емкостью, но полученные при избытке формальдегида (табл. II.4, стр. 107). В то же время образцы 6 и 7 уступают образцам 2б—6б по механи-

ческой прочности, тем более высокой, чем больше введено сшивавшего агента (табл. II.27).

Таблица II.27

Механическая прочность ионитов на основе фенолсульфокислоты и формальдегида $b/a = 0.88$ [10]

Номер образца	b/a	Условия конденсации		Показатель прочности, % (количество зерен диаметра < 0.3 мм после механической обработки)
		температура, °C	время, час	
1	1.25	20—25 и 110	31 сутки и 12 час.	5.0
2	1.50	То же	То же	4.3
3	1.75	» »	» »	3.9
4	2.0	» »	» »	3.7
5	1.50	20—25	31 сутки	14.5
6	0.80	20—25 и 140	14 суток и 12 час.	11.4
7	0.80	20—25 и 190	14 суток и 12 час.	20.1

Особенно низкой механической прочностью отличается образец 7, полученный при 190°.

Кривые потенциометрического титрования образцов 6 и 7 значительно отличаются от кривых для *n*-фенолсульфокислоты (рис. II.7). Отмечено также, что образцы 6 и 7 отличаются от образцов 1а—6а и 1б—6б (табл. II.1 и II.4, стр. 101 и 107) небольшим содержанием неактивной серы, составляющим около 0.6% от веса сухого образца.

Следует указать, что сульфоноволачные иониты СН могут быть получены с более высоким значением E_{SO_3H} , чем сульфофенольные иониты типа образцов 6 и 7, и механически более прочными. Условия получения ионитов типа образцов 6 и 7 имеют свои особенности по сравнению со способами получения ионита СН и несомненно интересные опыты, описанные в статье [10], составляют впечатление незаконченности.

Сульфоноволачные иониты с еще более высокой обменной емкостью, чем у ионитов СН, можно получить, используя в качестве сульфирующего агента хлорсульфоновую кислоту, которая до настоящего времени в производстве сульфофенольных ионитов вообще не применялась [158]. Для получения ионита с повышенной обменной емкостью новолачную смолу растворяют в хлорсульфоновой кислоте при температуре, не превышающей 30°. Для получения нерастворимого продукта сульфирования сульфомассу нагревают при 170—190°. При дальнейшем нагревании образовавшегося геля последний становится менее набухающим в воде и более прочным механически. На этой стадии продукт содержит наряду с сульфогруппами группы SO_2Cl . Поэтому подвергнув-

шиеся термообработке смолы омыляют нагреванием с водой в продолжение 1—2 час. (или 10%-м раствором щелочи при тех же условиях).

В табл. II.28 приведены основные показатели сульфоноволачных ионитов, полученных с применением хлорсульфоновой кислоты (CH-2) и для сравнения—ионитов CH. По механической прочности сульфосмолы CH-2 несколько уступают сульфосмолам CH.

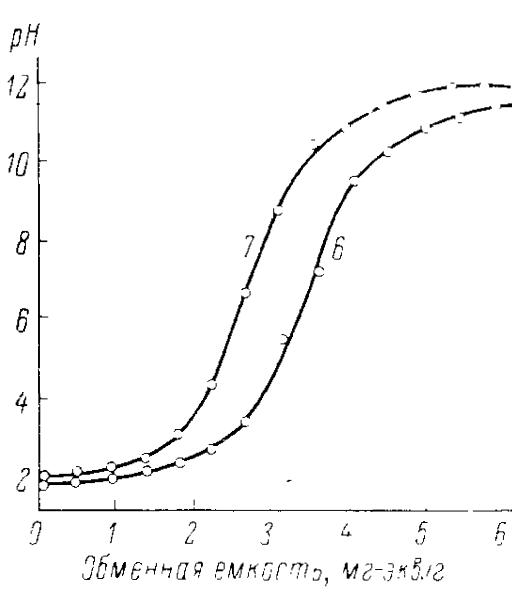


Рис. II.7. Кривые потенциометрического титрования ионитов на основе *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида, полученных при соотношении компонентов 1 : 0.8 и повышенных температурах нагревания геля [11].

моно- и диметилольных производных фенола, а в дальнейшем — более сложных продуктов реакции, содержащих спиртовые OH-группы и в конечном счете — нерастворимых поли-

Иониты СН-2, как иониты СН, содержат около 2—2.5 вес.% не определяемой путем титрования (неактивной) серы. Большая часть полученных образцов ионитов СН-2 содержит хлор, количество которого достигает 2—3 вес.% и который не удается удалить из смолы даже при прогреве ее на кипящей водяной бане с 10%-м раствором щелочи в продолжение 2 час.

По термической устойчивости иониты СН-2 не отличаются от ионитов СН и СНФ.

Как известно [100], поликонденсация фенола с формальдегидом в щелочной среде благоприятствует образованию в начальной стадии производных фенола, а в дальнейшем продуктах реакции, содержащих спиречном счете — нерастворимых поли-

Т а б л и ц а II.28

Свойства ионитов СИ-2 [158]. (Весовое соотношение сульфирующего агента и смолы 4:1)

Марка ионита	Условия нагревания геля		Q_{S_a} , вес.-%	$E_{SO_3H}^{Na}$, мг-экв./т	K_{it}
	температура, °C	время, час.			
CH-2	130	5	12.57	3.93	2.5
CII-2	150	5	13.34	4.17	—
CH-2 *	180	5	13.25	4.14	1.5
CH-2	130	30	16.32	5.10	2.3
CH	180	8.5	10.34	3.23	4.8
CH	180	3	12.53	3.76	2.3

* $\Pi Q E^{N_A} = 980$ мг-заки. л. (50 : 5)

меров. Даже при взаимодействии эквимолекулярных количеств фенола и формальдегида каждый моль фенола связывается примерно с 1.5 молями CH_2O . Возможно и дальнейшее снижение содержания формальдегида в исходной реакционной смеси с образованием соединений резольного типа, однако, по-видимому, до некоторого предела, ниже которого и в щелочной среде образуются новолачные полимеры. Найдено [154], что новолаки щелочной поликонденсации могут быть использованы для получения сульфокислотных ионитов наряду с обычными новолаками, синтезированными в кислой среде. Исходный новолак получается поликонденсацией 1 моля фенола с 0.75 моля формальдегида в присутствии 3% (от веса фенола) едкого натра. Сульфирированный полимер, полученный в условиях синтеза ионита типа СН [154], нагревают в течение 8 час. при 180°, после чего следует обычная обработка ионита.

Сульфокислотные иониты на основе термопластичных продуктов поликонденсации простых эфиров фенолов с формальдегидом

Иониты на основе простых эфиров фенола отличаются более высокой химической устойчивостью, чем широко распространенные фенолальдегидные иониты. Общим в синтезах такого рода ионитов является взаимодействие с формальдегидом простых эфиров фенола, содержащих активные группы, связанные с ароматическими ядрами при помощи групп $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ и т. п. Сюда, например, относятся синтезы на основе феноксиуксусной кислоты [129, 171, 172], фениоксиэтилсульфокислоты [145, 171] и др. Простейший из эфиров фенола — анизол нашел применение для совместной поликонденсации с бензальдегидом сульфокислотой [171] или феноксиуксусной кислотой [173] и формальдегидом с получением ионитов, активные группы в которых удалены друг от друга. Смолообразные продукты взаимодействия анизола с формальдегидом мало описаны в литературе [173].

Условия синтеза анизолформальдегидных новолачных смол исследованы с целью определения возможности их использования для получения ионообменных сорбентов, содержащих сульфогруппы в ароматических ядрах. Конденсацию формальдегида (92.43%-й параформ) с анизолом проводили в присутствии значительных количеств 98%-й H_2SO_4 в качестве катализатора. При использовании концентрированной соляной кислоты в количествах, не превышающих 3.0% от веса анизола, получались лишь жидкие продукты конденсации. При увеличении количества HCl последующее сульфирование смолы серной кислотой сопровождалось бурно протекающей экзотермической реакцией.

Были проведены опыты синтеза при различных молярных соотношениях анизола и формальдегида (a/b) и различных количествах катализатора — 98%-й H_2SO_4 . Полученная при соотношениях $a/b = 1.0 : 2.0$ смола не растворялась в серной кислоте. При соотношениях $a/b = 1.0 : 0.6$ и $1.0 : 0.8$, а также при 3 и 5% серной кислоты от веса анизола получена вязкая смола, не поддающаяся измельчению. Оптимальные результаты достигнуты при эквимолярном соотношении компонентов и 10 вес. % H_2SO_4 . Реакцию проводили при 120° в продолжение 5—7 час. Полученная анизолформальдегидная смола имела розовато-желтую окраску, была твердой и хрупкой. Выход ее составлял около 125% от веса анизола. Смола полностью плавилась при 70° .

В процессе конденсации эквимолекулярных количеств анизола и формальдегида реакция протекала достаточно быстро, как это видно из табл. II.29.

Таблица II.29

Скорость взаимодействия эквимолекулярных количеств анизола и формальдегида в присутствии 10%-% H_2SO_4 от анизола [139]

Время реакции, мин.	a/b	CH ₂ O, вес. % от коли- чества исходной смеси	Количество H_2SO_4 , (считая на 100%-%), вес. %		Содержание в смоле, вес. %		Количество CH ₂ O, вступившего в реакцию вес. % от исходного количества
			от исход- ной смеси	от анизола	CH ₂ O	H_2SO_4	
—	1.0	20.16	7.25	10.0	—	—	—
30	1.03	18.92	8.80	12.47	2.68	8.60	85.89
60	0.99	19.82	7.17	10.06	2.16	7.27	89.10
180	1.00	19.82	7.00	9.80	0.43	—	97.83
220	1.04	19.74	6.56	9.08	0.70	7.00	96.46

Уже через 60 мин. связывается 89.1 вес. % формальдегида. Введенная в реакционную смесь H_2SO_4 полностью удаляется из смолы водной экстракцией. Анизолформальдегидную смолу после удаления из нее с паром летучих компонентов сушили в вакуум-сушилке при 30° . Белый кристаллический порошок, неизменно обнаруживающийся в небольших количествах в отгоне с паром, имел температуру плавления 45° , т. е. немного более низкую, чем у 4,4'-диметоксидифенилметана $[CH_2-(C_6H_4OCH_3)_2]$ (48—49°) [174]. Элементарный состав выделенного продукта (вес. %): C — 79.06, 78.83; H — 7.39, 7.40. Элементарный же состав $C_{15}H_{16}O_2$: C — 78.91; H — 7.07.

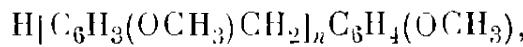
Молекулярный вес анизолформальдегидных смол (определенный по криоскопическому методу в феноле) составляет 487—497, что примерно соответствует содержанию 4 ароматических ядер в цепи строения $[-C_6H_3(OCH_3)CH_2-]$.

Вычисленные количества (в вес.%) Q_C , Q_H и Q_O в смолах довольно близки к экспериментальным:

	Q_C	Q_H	Q_O (по разности)
По расчету в четырехъядерном соединении $H[C_6H_3(OCH_3)CH_2]_3C_6H_4OCH_3$	79.43	6.88	13.66
По результатам элементарного анализа	78.35— 79.57	6.85— 7.13	13.31— 14.80

Опыты ацетилирования смол подтверждают отсутствие в смолах гидроксильных групп.

Очевидно, термопластичные анизолформальдегидные смолы имеют строение линейных продуктов поликонденсации:



аналогичное строению фенолформальдегидных новолачных смол [100].

Для получения ионитов использовался анизолформальдегидный новолак, полученный при эквимолекулярном соотношении исходных компонентов. Сульфирование проводили при весовом соотношении серной кислоты и новолака от 2 : 1 до 4 : 1. Применение больших количеств сульфирующего агента не улучшает показатели ионитов.

Нерастворимые продукты образуются или при действии формальдегида на растворимые сульфокислоты новолака (иониты САНФ), или при нагревании сульфомассы при температурах, превышающих 140—145° (иониты САН).

Для получения ионитов САНФ новолак сульфируют в четырехкратном по весу количестве серной кислоты при 110° в продолжение 100 мин.* Растворенный в серной кислоте параформ вводят в охлажденную до комнатной температуры сульфомассу в количестве 1 моля на элементарное звено новолака $[-C_6H_3(OCH_3)-CH_2]$, т. е. 1 г CH_2O на 4 г смолы. При использовании формалина получается механически непрочный гель, так же как и при применении параформа в количествах, меньших 1 моля на звено новолака. Гель подвергается дополнительному нагреванию при 120°. Нагревание при 100° приводит к получению механически непрочных образцов; нагревание при 150° связано со значительным снижением обменной емкости ионитов.

Для получения ионитов САН сульфирование проводится в двухкратном от веса смолы количестве серной кислоты. Применение больших количеств сульфирующего агента приводит к снижению обменной емкости ионитов САН (табл. II.30). Растворение

* Более продолжительное сульфирование не улучшает свойств ионита.

Таблица II.30

Условия получения и свойства сульфокислотных ионитов на основе анизолформальдегидных новолаков [139]

Тип ионита	Весовое соотношение сульфицирующего агента и смолы	Температура, °С			Продолжительность нагревания геля, час.	$E_{SO_3H}^{Na}$, мг-экв./г	K_{II}
		начала растворения смолы в H_2SO_4	образования геля	нагревания геля			
САНФ	4 : 1	80—85	50—60	120	4	2.18	1.85
САНФ	4 : 1	80—85	50—60	120	8	2.37	1.90
САНФ	4 : 1	80—85	50—60	120	12	2.77	2.10
САН	4 : 1	80	155	150	8	1.26	1.90
САН	4 : 1	85	160	120 и 150	7.5 и 7.5	1.77	—
САН	3 : 1	100	150	120 и 150	7.5 и 7.5	2.66	2.1
САН	2 : 1	120	145	120 и 150	15.0 и 4.0	3.52	1.8

П р и м е ч а н и е. Исходная смола синтезирована при $a:b = 1:1$ в присутствии H_2SO_4 в количестве 10% от веса анизола. Продолжительность сульфирования новолака в концентрированной H_2SO_4 100 мин.

новолака происходит при 80—120° (в зависимости от соотношения H_2SO_4 и новолака): сульфомасса нагревается до образования геля (при 155—145°). Дополнительное нагревание геля проводится вначале при 120° и затем при 150°, всего в продолжение 15—20 час. Нагревание лишь при 120° требовало дополнительного времени для получения механически прочного продукта, в то время как нагревание геля в продолжение 8 час. при 150° приводило к значительному снижению обменной емкости ионитов. В заключение иониты САНФ и САН подвергаются обычной обработке.

Сульфоанизолформальдегидные иониты наряду с «активной» серой, входящей в состав сульфогрупп, содержат также серу «неактивную», по-видимому принадлежащую сульфоновым группам $>SO_2$, которые могут принимать участие в процессах спшивки растворимых сульфокислот. Образование нерастворимых ионитов и дальнейшие изменения их способности к набуханию и механической прочности при нагревании, связаны, очевидно, в основном с процессами окисления и дегидрирования, подобно тому как это указано для ионитов СНФ и СН [82].

Иониты САНФ обладают обменной емкостью $E_{SO_3H}^{Na}$, достигающей 2.8 мг-экв./г, а иониты САН — 3.5 мг-экв./г при невысоких коэффициентах набухания и вполне удовлетворительной механической прочности. Обменная емкость ионитов не изменяется при действии 0.1 н. $KMnO_4$ в продолжение 1 часа при нагревании на водяной бане.

Иониты на основе анизолформальдегидных смол заметно более устойчивы к действию 1 н. HNO_3 , чем фенолформальдегидные сульфоиониты СНФ и КУ-1, хотя, возможно, и уступают несколько сульфостирольному иониту КУ-2 (табл. II.31).

Таблица II.31

Устойчивость сульфокислотных ионитов на основе ациполформальдегидных новолаков к действию 1 н. HNO_3 [139]

Номер образца *	Тип ионита	Содержание серы, Q_{S_a} вес. %			Изменение содержания «активной» серы в ионитах после действия 1 н. HNO_3		Убыль образцов в весе (в вес. %) после действия 1 н. HNO_3 на водяной бане, 1 час	
		в исходных образцах ионитов	после действия 1 н. HNO_3		при комнатной температуре, 48 час., Q'_{S_a}	на водяной бане, 1 час, Q''_{S_a}		
			при комнатной температуре, 48 час., Q'_{S_a}	на водяной бане, 1 час, Q''_{S_a}				
1	САНФ	6.98	—	6.30			90.4	6.0
2	САНФ	8.48	7.46	6.56		88.2	77.5	7.3
3	САНФ	7.97	6.94	6.27		87.2	78.6	6.6
4	САНФ	8.00	—	5.79		—	72.5	—
5	САН	8.51	—	6.72		—	79.0	18.9
6	САН	10.21	—	6.37		—	62.5	11.7
7	САН	11.26	—	7.04		—	62.6	10.2
8	СНФ	10.34	6.72	Разрушились полностью	65.0	Разрушились полностью	100	
9	КУ-4	7.62	5.79	То же	76.0	То же	100	
10	КУ-2	16.03	15.42	12.70	96.3	79.0	20.51	

* Образцы №№ 1, 5, 7 соответствуют образцам №№ 1, 6 и 7.

Сульфокислотные иониты на основе термореактивных фенолформальдегидных полимеров (резольных смол)

Нерастворимость трехмерных полимеров типа резитов, сильно затрудняющая процесс сульфирования, не дает возможности получить таким путем иониты с достаточно высокой обменной емкостью и нужными свойствами. Неудовлетворительные результаты получаются также при сульфировании резольных полимеров в стадии A или B, поскольку последние при действии серной кислоты тотчас же переходят в полимеры в стадии C. Обменную емкость такого рода ионитов можно было бы повысить путем повышения температуры сульфирования резитов или увеличения его времени. Однако в этих случаях значительно возрастает вероятность окислительной деструкции ионитов, благодаря чему может снизиться их химическая и механическая устойчивость.

Относительно способа получения ионитов сульфированием резольных полимеров можно отметить (без достаточных к тому оснований отнесенное к получению сульфоионитов из новолаков), что при жестких режимах сульфирования «происходит частичная деструкция смолы, что и обусловливает присоединение сульфогрупп в местах разрыва макромолекул. Сульфирование фенолформальдегидной смолы, сопровождаемое частичной деструкцией макромолекул, повышает набухаемость смолы в воде, хрупкость, а также заметно снижает стойкость к щелочным средам» [12, 45, стр. 57].

Сравнительное изучение достоинств и недостатков трех возможных путей получения сульфофенольных ионитов на основе мономерных фенолсульфокислот (*n*-фенолсульфокислоты) и формальдегида, фенолформальдегидного термопластичного полимера новолака (без применения формальдегида как сшивающего агента) и фенолформальдегидного термореактивного (резольного) полимера было проведено румынскими исследователями [29].

Резольный полимер получали при молярном соотношении фенола и формальдегида, равном 1 : 1.5, в присутствии NaOH. После обезвоживания продукта под вакуумом полученную вязкую сиропообразную массу (стадия A) сульфировали концентрированной H₂SO₄ (4 вес. ч. на 1 вес. ч.).

По другому варианту, сульфированию подвергали конечный нерастворимый продукт в стадии C.

Иониты обладали относительно невысокими коэффициентами набухания (2.2–1.8 по первому варианту и 1.7–1.4 – по второму), механическая прочность была низкой для ионитов первого варианта, но очень высокой для ионитов, полученных по второму варианту, т. е. сульфированием резита (даже при 20° в течение 6 час.). Химическую стойкость ионитов не изучали. Приведенные показатели являются в основном удовлетворительными, однако главным недостатком ионитов является низкая обменная емкость.

Как по первому, так и по второму варианту при температурах сульфирования 180° и времени сульфирования 6 час. были получены иониты с обменной емкостью $E_{SO_3H(d)}^{Ca}$, не превышающей 1.62 мг-экв./г в первом варианте и 1.38 мг-экв./г — во втором.

Авторы [29] приходят к законному выводу, что иониты на основе резольных полимеров ниже по качеству, чем иониты на основе *n*-фенолсульфокислоты и в особенности на основе новолаков.*

В отличие от полимеризационных сульфоионитов поликонденсационные иониты на основе трехмерных полимеров в настоящее время практически не имеют значения. На основании проведенных сравнительных опытов синтеза сульфофенолформальдегидных ионитов по трем способам авторы [29] приходят к выводу, что для синтеза сульфофенолформальдегидных ионитов наиболее выгодным является способ с применением новолаков (вариант *B*). При одном и том же расходе сырья по варианту *B* получаются иониты с высокой обменной емкостью: $E_{SO_3H+COOH(d)}^{Ca}$ 3.8—4.3 мг-экв./г; причем $E_{SO_3H(d)}^{Ca} = 3.6—3.8$ мг-экв./г. Полученные же по варианту *A* (на основе *n*-фенолсульфокислоты) иониты имеют $E_{SO_3H+COOH(d)}^{Ca} = 1.9—2.7$ мг-экв./г и $E_{SO_3H(d)}^{Ca} = 1.7—2.4$ мг-экв./г. Иониты, полученные по варианту *C* (на основе резолов), имеют: $E_{SO_3H+COOH(d)}^{Ca} = 1.0—2.6$ мг-экв./г и $E_{SO_3H(d)}^{Ca} = 0.9—1.6$ мг-экв./г. Иониты на основе новолаков обладают хорошими механическими свойствами (хотя несколько и уступают ионитам *A*), и число операций, необходимых для их синтеза, уменьшается на 52% по сравнению с вариантом *A* (6 операций вместо 14).

Проведенная румынскими учеными работа [29] носила своего рода разведывательный характер, и результаты ее имеют определяющее значение для выбора лучшего из способов получения сульфофенольных ионитов. Таким способом, по заключению исследователей [29], является способ получения ионитов на основе полиметиленполифенолов (фенолформальдегидных новолаков); в дальнейшем [160—165] эти авторы более детально разработали указанный способ.

II. 3. ИОНИТОВЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОКИСЛОТ ФЕНОЛА И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Гомогенные мембранны на основе сульфокислот фенолов получили самое большое распространение среди поликонденсационных ионитовых мембран. Преодоление значительных затруднений, связанных с их получением, потребовало проведения специальных исследований. К числу таких трудностей относится прежде всего способность мембран к растрескиванию при быстром набу-

* Иониты типа СН.

хании в воде, их низкая механическая прочность и невозможность получения их в виде листов больших размеров. В сравнительно немногих случаях (главным образом, в более ранних работах) предлагалось получать мембранны в виде дисков или стержней без введения упрочняющей основы [13, 175—178].

Поликонденсация фенолсульфокислот с формальдегидом проводится таким образом, чтобы в продукте оставалось достаточное количество воды. В противном случае мембранны разрушаются в процессе изготовления или при последующем погружении в воду.

Поликонденсацию фенолсульфокислоты с формальдегидом проводят в присутствии паров воды, причем на протяжении процесса конденсации все количество воды должно сохраняться. Реакционную смесь нагревают при повышенном давлении (в запаянных трубках, [13], ампулах [176], автоклавах [177] или в печах, в атмосфере, насыщенной водяными парами [179]).

Для предотвращения растрескивания мембранны кроме указанных выше операций рекомендуют после завершения поликонденсации последующую обработку производить путем перемещения мембранны в растворы серной кислоты постепенно понижающейся концентрации [178].

Поликонденсацию *n*-фенолсульфокислоты с формальдегидом (в виде водного раствора или параборма) проводят обычно в кислой [178—183], реже — в щелочной среде [177, 180]. В последнем случае в реакционную смесь вводят дополнительно фенол.

Имеются указания, что для поликонденсации могут быть использованы как *n*-, так и *m*-изомер фенолсульфокислоты [184], а также сульфокислоты других фенолов, например резорцина [179]. Кроме того, наряду с формальдегидом можно применять другие альдегиды: ацетальдегид, фурфурол и др. [184], а также паральдегид [180]. Надо полагать, что в этих случаях для получения нерастворимых продуктов необходимо также введение в реакционную смесь формальдегида. Возможно, что при поликонденсации *n*-фенолсульфокислоты с фурфуролом в этом нет необходимости.

Кроме ионитных мембранны на основе продуктов поликонденсации с формальдегидом фенолсульфокислот, содержащих SO₃H-группу в ядре, известны мембранны на основе метиленсульфокислот фенолов [176].

Как уже было указано [136], для получения в достаточной степени эластичных гомогенных мембранны на первой стадии поликонденсации *n*-фенолсульфокислоты с формальдегидом применяют сульфопроизводные алифатических альдегидов и кетонов с последующим взаимодействием начальных продуктов реакции с формальдегидом.

Ионитные мембранны с повышенной химической стойкостью получают путем поликонденсации с формальдегидом сульфирированных

простых жирноароматических эфиров [184, 185]. Согласно [184], содержание растворителя (например, воды) в реакционной смеси должно быть не менее 20%; для сохранения растворителя в сфере реакции создают особые условия.

На 1.3—2 моля альдегида берут 1 моль эфира. Эфиры имеют общую формулу: $C_6H_5(X)_2\cdot OR$; где $X = H$; алкил (CH_3 , C_2H_5 или C_3H_7); замещенный алкил (например, карбоксиметил); галоген (Cl, Br) или группа OR: R = CH_3 , C_2H_5 или другой алифатический радикал. Конечный продукт стабилизен в сильнощелочных растворах; его электропроводность $5 \cdot 10^{-3}$ ом⁻¹·см⁻¹. Методика такова [184]: 60 мл H_2SO_4 (96.5%-й) добавляют к 108 мл анизола, нагревают до 100°, охлаждают, выдерживают 15 мин. при 40° и прибавляют 40 мл воды. Смесь охлаждают до 20° и вводят 115 мл 36%-го формалина. Смесь выливают на армирующий материал (стеклянная бумага или ткань) и отверждают 21 час при 85°. В патенте [185] указано, что полученная подобным же образом мембрана на основе продукта сульфирования анизола и формальдегида отличается высокой прочностью и не разрывается при различных степенях набухания.

В другом патенте [186] указывается, что большая часть процессов поликонденсации может быть проведена в органической среде. Так были получены мембранны из смесей сульфокислот фенола и резорцина, растворенных в метаноле, содержащем формальдегид.

Как правило, поликонденсационные ионитовые мембранны получают при использовании органических и минеральных упрочняющих материалов. Достаточно широко применяют стеклянную ткань [136, 179, 180]. В качестве синтетических материалов используют ткани или листы из поликарилонитрила [182, 183], поливинилхлорида [187], поливинилиденхлорида [179] и других гидрофобных полимеров. Обычно начальные, растворимые или жидкые, продукты поликонденсации выливают на стеклянную ткань или пропитывают ими синтетические ткани, после чего заканчивают реакцию образованием нерастворимого продукта уже на упрочняющей основе.

Для получения мембранны на основе фенолсульфокислот кроме гидрофобных применяют также гидрофильные упрочняющие (или придающие эластические свойства) материалы, такие как поливиниловый спирт [136, 188, 189]* и целлюлоза [190, 191, стр. 150].

Детальные исследования по получению мембранны на основе обработанной фенолсульфокислотами пергаментной бумаге проводились в середине 50-х годов в связи с решением проблемы использования соленых вод Южной Африки [191, стр. 150]. Были разработаны способы получения недорогих, устойчивых

* Опыты получения мембрал на основе фенолсульфокислот и поливинилового спирта описаны в разделе I.3.

по размерам сильнокислотных мембран, причем лучшие результаты были получены с *n*-крезол- ω -сульфонатами и *n*-фенолсульфонатами щелочных металлов. По одному из рецептов мембранные с относительно высокой обменной емкостью получали следующим путем: предварительно замоченную пергаментную бумагу погружали на 6 час. при 70° в пропиточный раствор, содержащий 1 моль фенолсульфоната калия, 0.70 моля едкого кали, 0.75 моля фенола и 10.3 моля формальдегида. После охлаждения раствора бумагу вынимали, выдерживали в течение 20 мин. при 150°, после чего промывали в проточной воде в течение семи дней. Эти мембранные в 0.1 н. NaCl при 30° имели поверхностную электропроводность 1500 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$; число переноса в 0.3 н. NaCl при комнатной температуре — 0.984; обменная емкость — 1.5 мг-экв./г (материал в Na-форме).

В результате сравнительных опытов поликонденсации сульфонатов с формальдегидом и фенолом в присутствии пергамента и стеклоткани авторы пришли к заключению, что в первом случае в реакции принимает участие материал основы. Интересным явилось наблюдение, что когда в реакционной смеси отсутствует свободный фенол, поликонденсация с образованием нерастворимого полимера в присутствии стеклоткани вообще не происходит. В то же время при использовании пергаментной бумаги выход нерастворимого катионообменного материала составляет 53%. С увеличением содержания фенола в реакционной смеси образуется нерастворимый полимер в присутствии стеклоткани, но степень превращения значительно ниже, чем в опытах с бумагой.

Авторы затрудняются высказать суждение о характере реакций, происходящих между целлюлозой и сульфонатами продуктов фенолформальдегидной поликонденсации. Механизм процессов образования растворимых и в особенности нерастворимых продуктов отличается большой сложностью, так как возможно, что во взаимодействии принимают участие как гидроксильные группы фенола и полифенолов, так и гидроксили целлюлозы и продуктов ее деструкции. Присутствие в реагентах сульфогрупп может в еще большей степени усложнять течение реакций.

Сульфофенолформальдегидные иониты (как и другие ионообменные сорбенты) могут быть использованы для получения гетерогенных мембран, например, путем прессования при давлении 140 кгс/см² и нагревании при 65° сетки из натянутых стеклянных волокон, покрытой смесью порошкообразных полиметилметакрилата (15 вес.%) и фенолметиленсульфокислотного кационита (85 вес.%) [192]. По указаниям авторов, мембранные обладают превосходной электропроводностью и механической прочностью.

Известны также способы получения ионитовых мембран, являющихся как бы переходными между гомогенными и гетерогенными [193, 194]. Этими способами проводят поликонденсацию

n-фенолсульфокислоты с формальдегидом в кислой или (в присутствии фенола) в щелочной среде в присутствии диспергированного в растворе порошкообразного ионита, например сульфоуглеводородных ионитов дауекс-50 или амберлит IR-120. После нагревания смеси для частичной ее поликонденсации вводят армирующий материал и композицию подвергают горячему прессованию для завершения поликонденсации [194]. Так, описанным в патенте [194] способом была получена мембрана, обменная емкость которой равнялась 2.87 мг-экв./г, число переноса (в 0.5–1.0 н. NaCl) – 0.82 и удельное сопротивление – 31.4 ом·см.

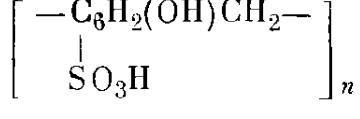
К отечественным гомогенным мембранам на основе сульфофенольной смолы относится мембрана марки МК-1 [68, стр. 151].

II. 4. ПРЕДПОЛАГАЕМЫЕ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И СТРУКТУРА ИОНООБМЕННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ СУЛЬФИРОВАНИЯ ФЕНОЛА И ПОЛИМЕТИЛЕНПОЛИФЕНОЛОВ

О возможных путях образования сульфофенолформальдегидных ионитов, содержащих сульфогруппу в ядре

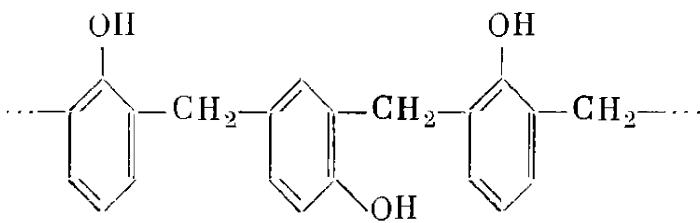
В свойствах сульфокислотных сорбентов, полученных из фенол-сульфокислот и из растворимых сульфокислот фенолформальдегидных новолаков полиметиленполифенолов, имеется много общего. В особенности близкими, хотя и не тождественными, свойствами обладают синтезированные на основе сульфокислот фенола и полиметиленполифенолов иониты, при получении которых в качестве сшивющего агента используется формальдегид. Иониты, полученные при нагревании растворимых сульфокислот новолаков при температурах, превышающих 150°, обладают определенными особенностями. Рассмотрение вопросов, связанных с химической природой сульфофенолформальдегидных ионитов различного типа и механизмом их образования, представляет значительные трудности.

При взаимодействии фенолсульфокислот и фенола с формальдегидом, очевидно, сначала образуются линейные полимеры типа



Линейные полимеры при наличии избытка альдегида в дальнейшем подвергаются сшивке с образованием трехмерных полимеров типа сульфофенольных ионитов. При этом, если конденсация проводится в кислой среде, введение в реакционную смесь фенола

для образования трехмерных продуктов является излишним [11]. По всей вероятности, растворимые продукты сульфирования новолака сходны с продуктом взаимодействия фенолсульфокислот с формальдегидом. Вопрос о возможности образования полимерных продуктов конденсации *m*-фенолсульфокислоты с формальдегидом, по-видимому, следует считать спорным. При конденсации с формальдегидом *o*-фенолсульфокислоты не исключена возможность частичной ее изомеризации с образованием *n*-фенолсульфокислоты. Поскольку фенолформальдегидные новолаки представляют собой смесь полиметиленполифенолов с различным расположением фенольных гидроксилов



то можно полагать, что растворимые сульфокислоты новолаков обладают менее регулярной структурой, чем сульфопроизводные полиметиленполифенолов на основе *n*-фенолсульфокислоты.

Если сульфирование фенола производится при 120° и выше, то из реакционной смеси полностью исчезает менее стабильная *o*-фенолсульфокислота [195]. С другой стороны, одновременно в смоле возрастает содержание более стабильного *m*-изомера, выход которого при продолжительности сульфирования 50 час. при 180° достигает 23%.

В случае отверждения сульфоноволаков простой их термообработкой (иониты СН) механизм протекающих процессов представляется менее ясным, хотя экспериментальные данные позволяют сделать некоторые предположения также и по этому вопросу.

Что касается механизма образования нерастворимых сульфокислотных ионитов на основе сульфокислот фенола и ионитов (СНФ), он, очевидно, сводится в основном к сшивке молекул сульфопроизводных полиметиленполифенолов метиленовыми группами добавленного формальдегида, что позволяет варьировать степень набухания смол путем изменения количества формальдегида.

Выше уже рассматривался вопрос о причинах, вызывающих десульфирование растворимых сульфокислот фенолов и полиметиленполифенолов при проведении их конденсации с формальдегидом в кислой среде. Определенное значение здесь имеет реакция непосредственного кислотного гидролиза фенолсульфокислот. При этом, однако, следует учесть, что *n*-фенолсульфокислота, являющаяся основным компонентом сульфомассы, используемой для

Таблица II.32

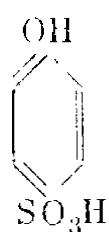
Сопоставление стойкости изомерных сульфокислот фенола к кислотному гидролизу [36, стр. 114]

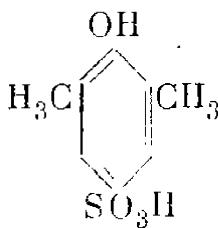
Концентрация HCl, вес. %	Температура, °C	Длительность, час.	Степень гидролиза, %	
			o-изомера	n-изомера
20	90—100	24	59.2	4.9
22.5	75	48	17.1	Следы

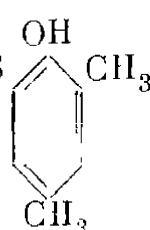
получения ионитов, отличается значительно более высокой гидролитической устойчивостью, чем ее *o*-изомер, как это было показано [22, 196] еще в 1907 г. (табл. II.32).

Необходимо отметить, что гидролитическая устойчивость фенол-сульфокислот, различающихся природой заместителей в ароматическом ядре и их положением, в том числе изомерных алкилфенолсульфокислот, может также сильно различаться [24, стр. 206].

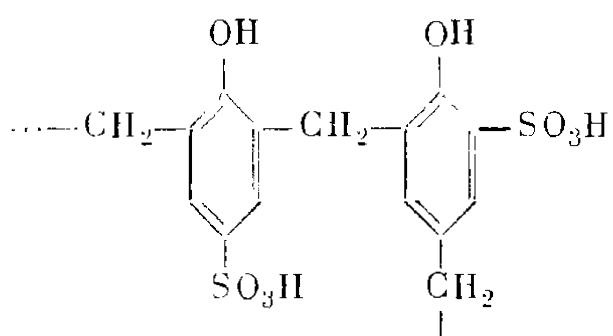
С другой стороны, известно [197], что температуры кипения разбавленных растворов серной кислоты, необходимых для ги-

дролиза фенол-4-сульфокислоты  , 2,6-диметилфенол-4-суль-

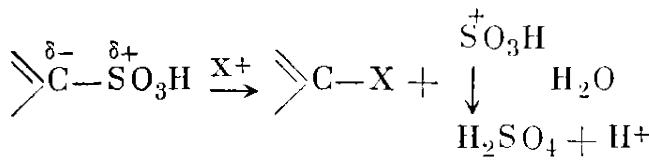
фокислоты  и 2,4-диметилфенол-6-сульфокислоты

 близки между собой. Две последние сульфокислоты

можно рассматривать в качестве соединений, моделирующих звенья растворимых сульфокислот полиметиленполифенолов



Процесс десульфирования сульфофенолформальдегидных ионитов в присутствии кислого катализатора рассматривается [198] как реакция электрофильного замещения, протекающая по схеме



При $\text{X}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$ (гидроксоний), т. е. при кислотном гидролизе, в отсутствие формальдегида, как считает автор [198], десульфирование протекает только в небольшой степени (табл. II.33),

Таблица II.33

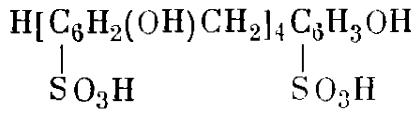
Степень гидролиза (в %)
сульфокислот фенола 0.1 н.
HCl в течение 1 часа
при 100° [198]

<i>o</i> -Фенолсульфо- кислота	<i>n</i> -Фенолсуль- фокислота
$7.96 \cdot 10^{-3}$	0
$10.6 \cdot 10^{-3}$	0

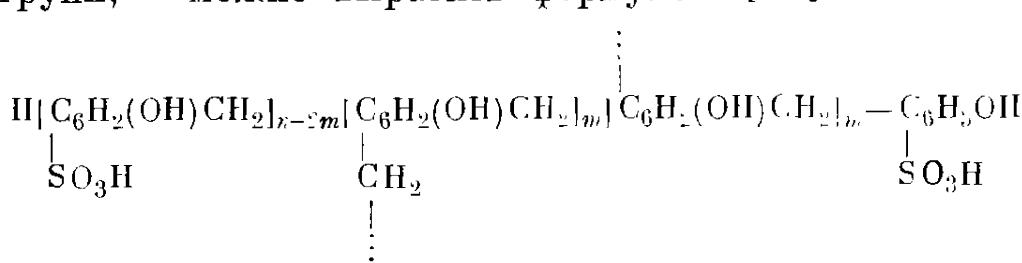
в то время как в действительности потеря сульфогрупп в процессе конденсации с формальдегидом по сравнению с теоретически возможной может достигать 70%. Автор считает, что значительное отщепление SO_3H -групп в процессе образования сульфофенолформальдегидного ионита вызывается в реакции электрофильного замещения другим видом катиона X^+ .

В случае применения новолака с молекулярным весом, близким к 500, содержание в нем серы 20.7 вес.\% и составляет $17.4\text{ альфогруппы в каждом ядре}$ [82].

SO_3H -групп не может превышать 20.7 вес.% и составляет 17.4 вес.% при наличии одной сульфогруппы в каждом ядре [82].

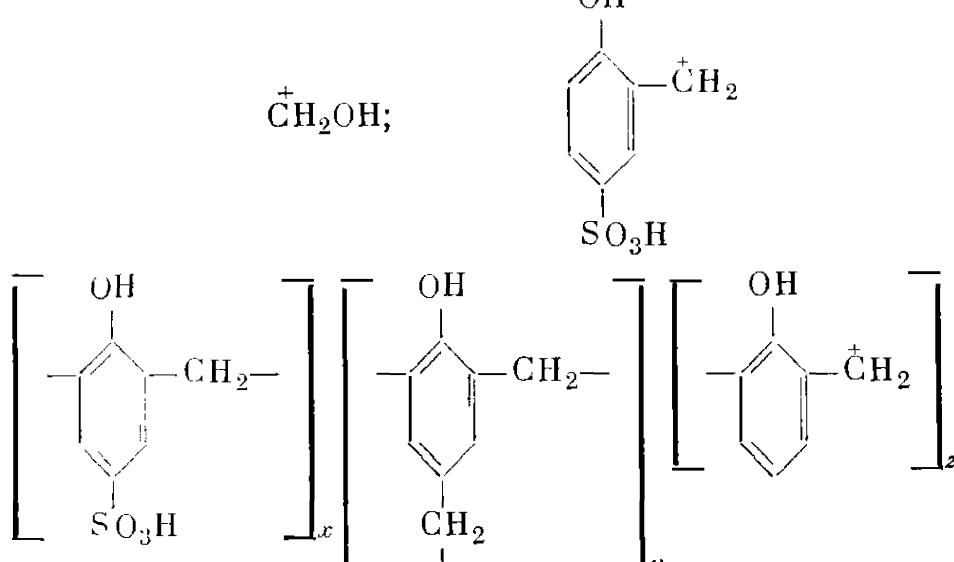


При взаимодействии растворимых сульфокислот полиметилен-фенолов с формальдегидом в кислой среде происходит частичное десульфирование некоторых фенольных звеньев при одновременном связывании этих звеньев метиленовыми группами. Десульфирование происходит в тем большей степени, чем больше введено формальдегида. Гипотетический состав ионитов, — если предположить, что спивка молекул осуществляется только при помощи CH_2 -групп, — можно выразить формулой [82]

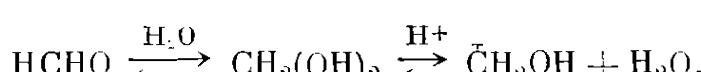


По предположениям автора [198], десульфирование фенолсульфонистот в процессе их поликонденсации с формальдегидом в гиб-

лой среде происходит в основном при участии метилольных и метиленовых карбониевых ионов, таких как



В опытах, показывающих взаимодействие CH_2OH -иона с соединениями, содержащими SO_3H -группы, к раствору формальдегида предварительно добавляли соляную кислоту (при определенном соотношении HCl и CH_2O)

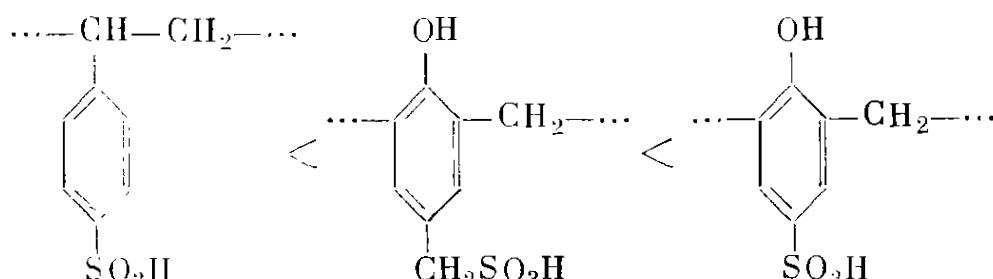


Кроме формальдегида в опытах применяли продукт поликondенсации фенолсульфокислоты с формальдегидом. Автор не использовал в этих опытах *n*-фенолсульфокислоту, так как при реакции ее с формальдегидом одновременно происходило бы образование метиленовых катионов.

С увеличением содержания в смеси формальдегида или HCl , количество серной кислоты в реакционном растворе возрастало, причем в особенности значительно — с повышением температуры реакции.

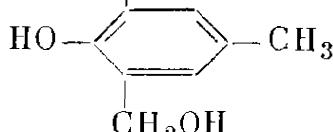
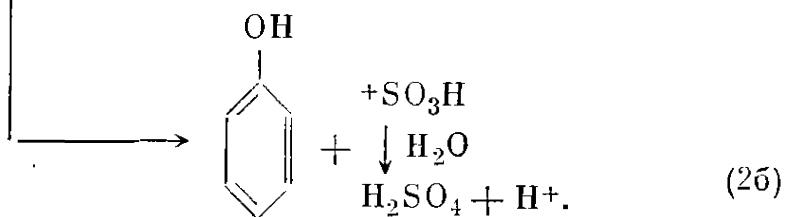
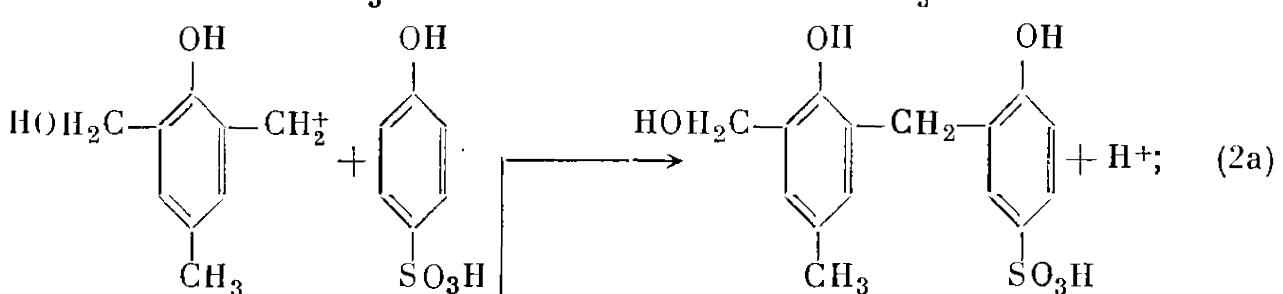
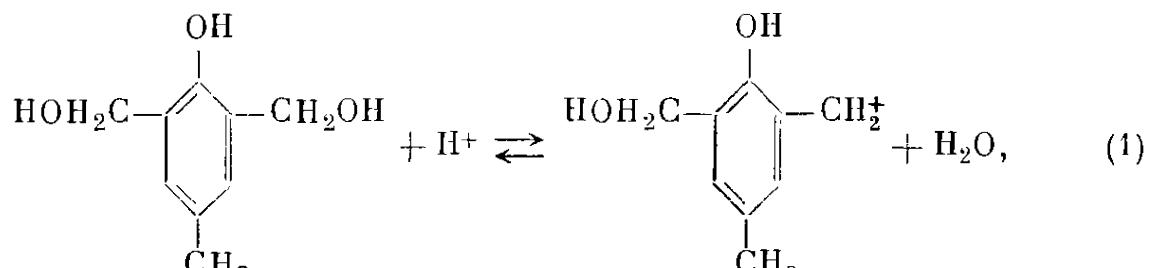
В параллельно поставленных опытах проводилась в тех же условиях реакция с формальдегидом в присутствии соляной кислоты других смол, содержащих SO_3H -группы, а именно метиленсульфокислотного и полистирольного ионитов.

По степени гидролитической устойчивости SO_3H -групп иониты располагались следующим образом:



Автор [198] указывает, что если реакцию десульфирования рассматривать в качестве реакции электрофильного замещения, то последнее должно происходить тем легче, чем больше электронная плотность у углеродного атома, связанного с сульфогруппой.

В другой серии опытов [198] была исследована возможность участия метиленовых катионов в процессе десульфирования сульфофенолформальдегидных ионитов. Приготавливали водный раствор эквимолярных количеств 2,6-диметилол-*n*-крезола и *n*-фенолсульфокислоты и добавляли определенное количество соляной кислоты; реакция протекала, по-видимому, следующим образом:



CH₂OH

Как считает автор, здесь возможны два направления реакции образовавшегося из диметилол-*n*-крезола метиленового катиона с фенолсульфокислотой, одним из которых является десульфирование (2б).

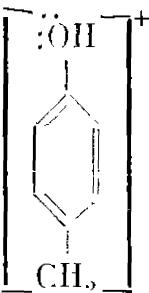
Из результатов опытов следует, что реакция десульфирования с участием метилен-катионов усиливается при повышении температуры и концентрации соляной кислоты.

Автор [198] пришел к заключению, что главным фактором

десульфирования при получении сульфофеолформальдегидных ионитов является реакция гидрофильного замещения, протекающая при участии карбокатионов $^+CH_2OH$ и различных метиленовых катионов RCH_2^+ .

Во избежание значительного десульфирования (а следовательно, соответственного понижения обменной емкости ионита) предлагается проводить начальную стадию конденсации фенолсульфокислоты с формальдегидом в разбавленном растворе. Затем реакционная смесь доводится до кипения, причем удаляется вода и достигается значительное ускорение поликонденсации. Одновременно удаляется избыток формальдегида, благодаря чему предотвращается десульфирование в процессе отверждения. Если судить по приведенному [198] описанию, то остается не вполне ясным, как представляет себе автор течение реакции поликонденсации и образование нерастворимого продукта при недостатке формальдегида.

Как известно [8, 11], имеются убедительные доказательства тому, что десульфирование фенолсульфокислот при их поликонденсации в кислой среде с формальдегидом и образование нерастворимого продукта зависят главным образом от количества введенного в реакционную среду формальдегида. Авторы [8, 11] предлагают схему образования сульфофеольного ионита в кислой среде, в принципе сходную со схемой образования фенолформальдегидной смолы [199, стр. 25]. При взаимодействии карбокатиона $^+CH_2OH$ с фенолсульфокислотой образуется неустойчивый промежуточный продукт, разлагающийся с выделением воды и трехокиси серы. Последующая поликонденсация, происходящая при участии сохранившейся в реакционной среде фенолсульфокислоты и образовавшихся карбокатионов



приводит к получению нерастворимого ионообменного соединения.

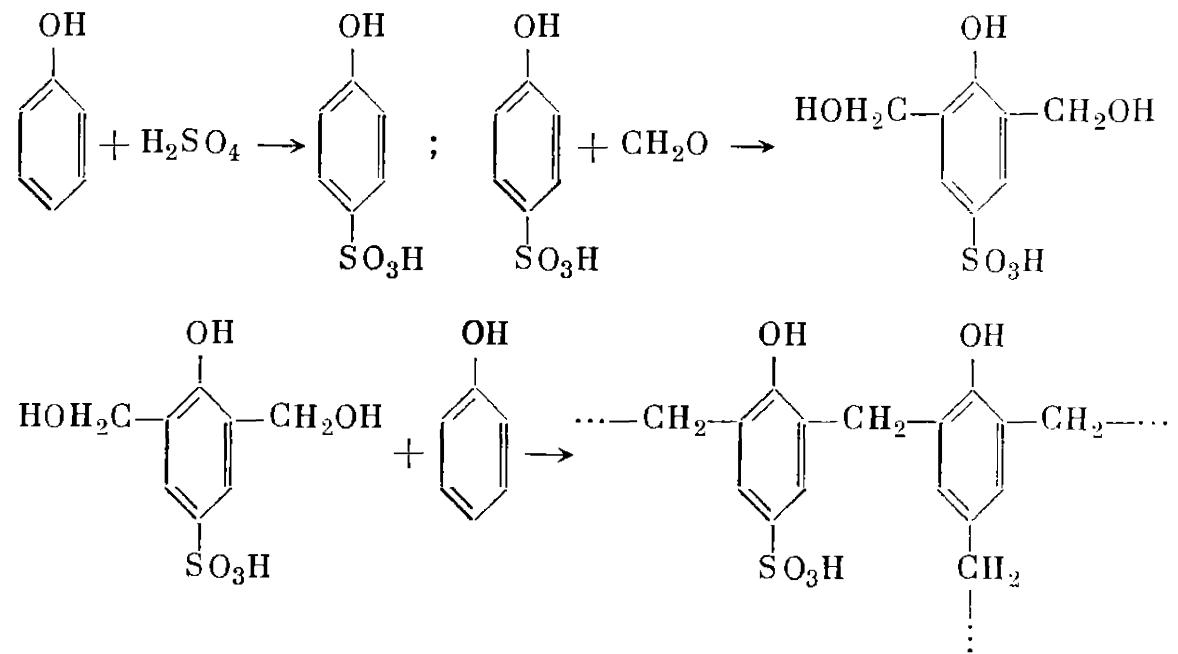
Авторы [7], по-видимому, разделяют точку зрения исследователей [199, стр. 25], согласно которой конденсация фенола с формальдегидом не проходит через стадию образования метильных производных фенола — фенолоспиртов.

Не говоря о том, что эта схема конденсации не является общепринятой, автор ее сам не отрицает возможности образования фенолоспиртов при реакции фенола с формальдегидом в кислой среде, хотя и в небольших количествах. Согласно [199, стр. 25—26], образование фенолоспиртов способствует присутствие в ароматическом ядре фенола таких «тормозящих» заместителей, как NO_2 ,

Cl, CHO, COOH. К числу этих заместителей нужно отнести и SO₃H-группу, о чем упоминается также в статье [7].

Другие исследователи [55, стр. 58], отмечая очень большие трудности изучения сложных смесей продуктов поликонденсации фенолсульфокислот с формальдегидом, указывают в то же время: «... не подлежит сомнению, что при получении ионообменных смол процесс проходит вне зависимости от условий, в которых он проводится, через стадию образования очень реакционноспособных фенолалкоголов».

Авторы представляют схему получения ионообменной смолы в кислой среде в следующем виде:



Авторы [55, стр. 55] указывают также, что реакции образования метилолпроизводных фенола или фенолсульфокислоты уже известны. С этим утверждением можно согласиться только частично. Все приведенные авторами [55] примеры [200—205] сами по себе интересны и даны «к месту», однако касаются образования и дальнейших реакций конденсации метилольных производных только самих фенолов, но не фенолсульфокислот.

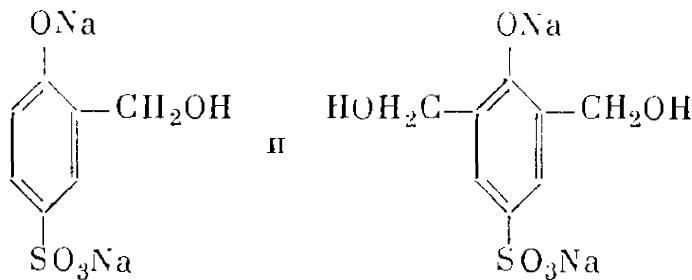
В отношении приведенных реакций образования сульфофенольных ионитов следует заметить, что авторы [55, стр 54] привели схему образования ионитов в щелочной среде. Здесь действительно (как уже отмечалось) для образования нерастворимого продукта требуется введение в реакционную смесь свободного фенола, поскольку в данном случае не образуются карбокатионы и не происходит частичного замещения сульфогрупп метиленовыми группами. Преимущественное образование начальных продуктов взаимодействия фенола с формальдегидом, содержащих в молекуле более одной первичноспиртовой группы, также характерно для реакций в щелочной среде [206—208, стр. 424].

В польском патенте [5] по одному из вариантов способа получения катионита, содержащего сульфогруппы, предлагается проводить поликонденсацию ароматической сульфокислоты (*o*- или *n*-фенолсульфокислоты) с формальдегидом при молярном соотношении 1 : 0.5 в кислой среде, причем, как указывают авторы, образуется диоксидифенилметандисульфокислота; после же добавления нового количества формальдегида (0.5 моля) образуется соответствующее монометильное производное. Полученное соединение нагревают при температуре выше 50° в присутствии серной кислоты. При поликонденсации выделяется H₂SO₄ и образуется нерастворимый продукт, имеющий обменную емкость 2.8 мг-экв./г. Авторы [5] предложили также другие варианты способа получения ионита. Так, например, поликонденсацию эквимолярных количеств *o*- или *n*-фенолсульфокислот (или их смеси) и формальдегида (проводят в кислой среде, причем, по указаниям авторов, образуется растворимая в воде полиметиленполисульфокислота, содержащая первичноспиртовые (метилольные) группы. Затем полученное соединение нагревают в присутствии серной кислоты. После введения дополнительного количества серной кислоты образуется нерастворимый продукт, имеющий обменную емкость 2.2 мг-экв./г.

В рассматриваемом способе [5] также не приводится прямых доказательств, что в полученных реакционных смесях действительно содержатся метилольные производные фенол- (или полифенол-)сульфокислот, а считается это непреложным фактом. В дальнейшем один из авторов предложенного способа [5] в своей монографии [2, стр. 351] указал, что поликонденсация фенолсульфокислот с формальдегидом несомненно протекает несколько иначе, чем поликонденсация фенола. Он отметил, что не были получены промежуточные продукты, аналогичные фенолоспиртам, так же как и би-, три- и полициклические продукты поликонденсации фенолов с формальдегидом. К этому можно было бы добавить, что образование диоксидифенилметандисульфокислоты при взаимодействии 1 моля фенолсульфокислоты с 0.5 моля формальдегида в качестве единственного продукта реакции сомнительно. Для получения с удовлетворительным выходом диоксидифенилметана в подобных же условиях конденсации требуется значительный избыток фенола [100].

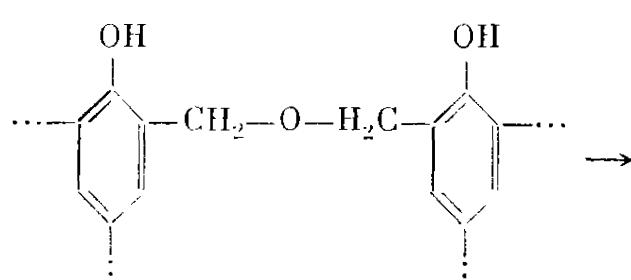
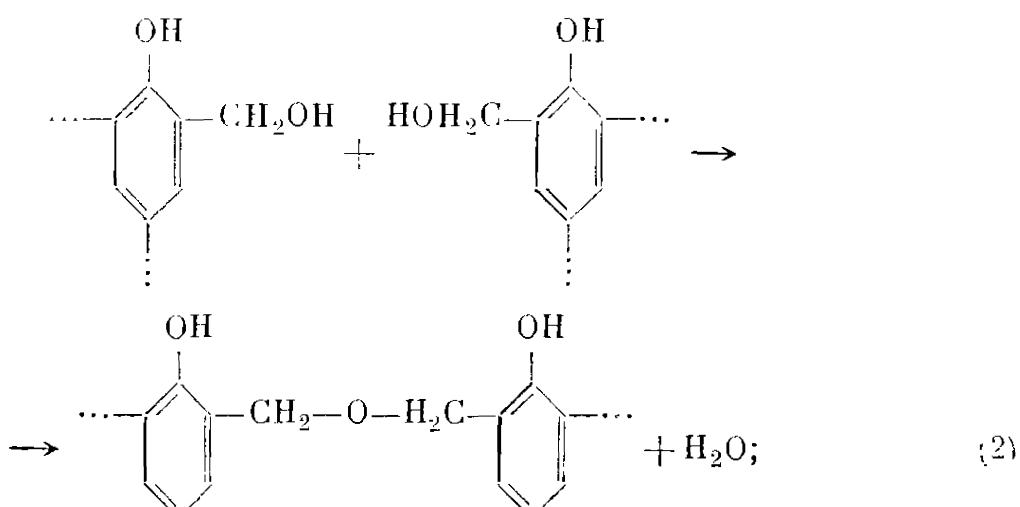
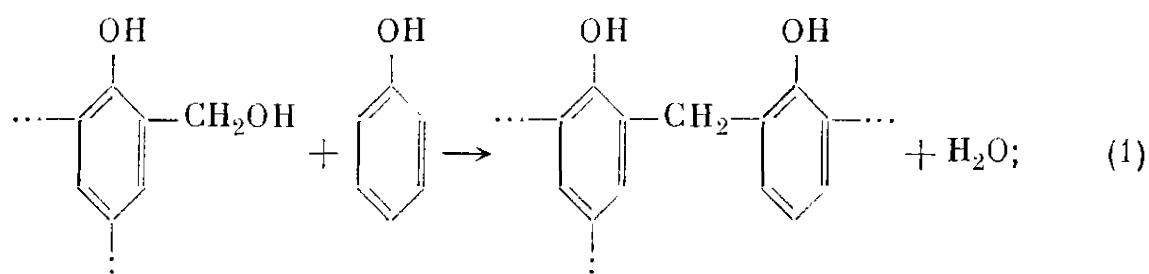
Казалось бы, автор [2, стр. 351] ставит под некоторое сомнение свои прежние заключения [5]. Следует заметить, что эти заключения, так же как и выводы работы [55, стр. 58] об образовании метилольных производных фенолсульфокислот в качестве начальных продуктов взаимодействия фенолсульфокислот с формальдегидом в щелочной и кислой среде (хотя и высказанные по «аналогии»), являются достаточно убедительными. Не имеется оснований отвергать принципиальную возможность образования в качестве начальных продуктов взаимодействия фенолсульфо-

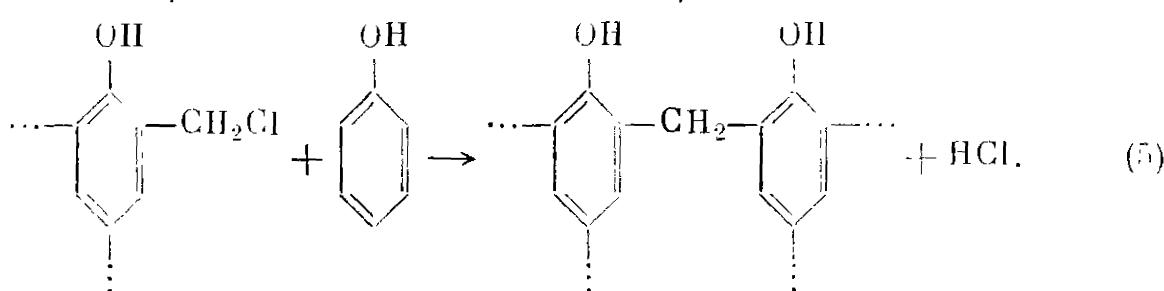
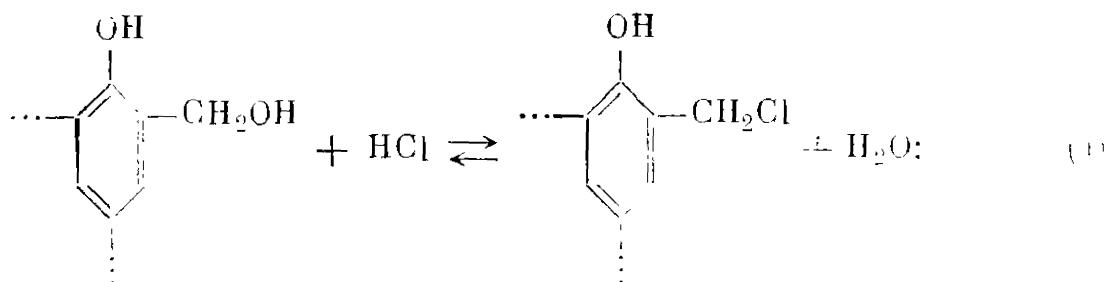
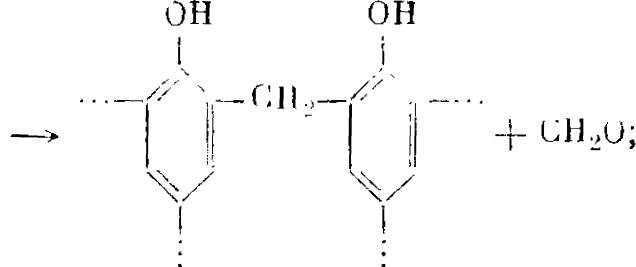
кислот с формальдегидом в щелочной среде метилольных производных, таких, например, как



Устойчивые в щелочной среде метилольные соединения в кислой среде должны быстро вступать в дальнейшие реакции поликонденсации, приводящие в конечном счете к образованию нерастворимых ионообменных смол. Возможно, что эти превращения совершаются по схемам, подобным рассмотренным выше [198].

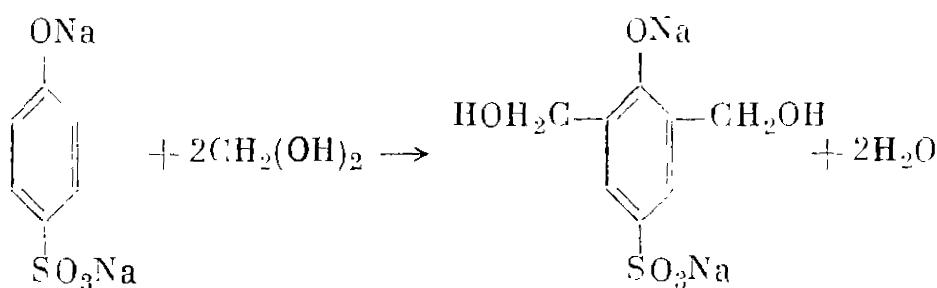
Предполагается [55, стр. 56], что в зависимости от условий поликонденсация метилольных производных фенолсульфокислоты может происходить следующим образом:



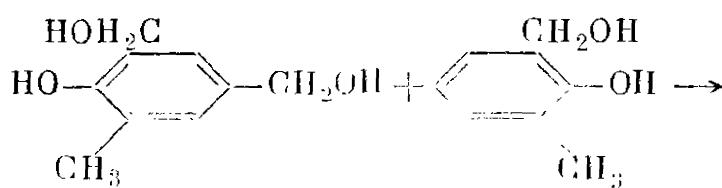


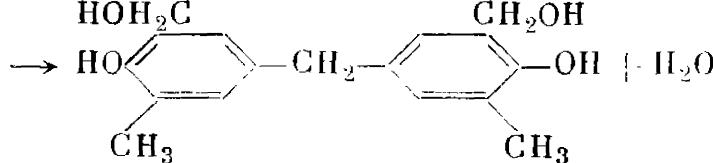
Приведенные схемы, аналогичные тем, которые предлагались различными исследователями для поликонденсации фенолов с формальдегидом, по всей вероятности, не могут вызывать возражений, хотя и не исчерпывают всех возможных направлений реакций.

При проведении поликонденсации в щелочной среде наряду с монометилольными соединениями фенол- (или полифенол)-сульфокислот могут образоваться устойчивые диметилольные соединения



Моно- и диметилольные соединения могут при взаимодействии образовывать более сложные метилольные соединения, как это, например, было показано ранее [209] для соответствующих производных *o*-крезола





при проведении поликонденсации в щелочной среде при комнатной температуре.

Реакции (4) и (5), по всей вероятности, возможны для фенол-сульфокислот, если реакция их с формальдегидом проводится в присутствии избытка соляной кислоты [199, стр. 25].

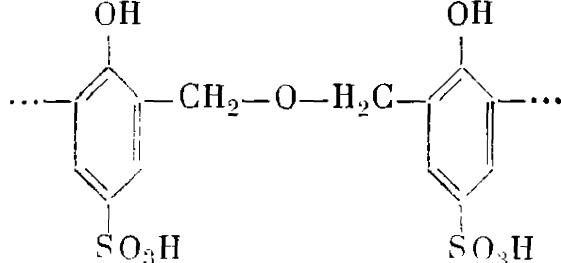
Вопрос о том, насколько большую роль при образовании сульфо-фенольных ионитов могут играть реакции (2) и (3), по нашему мнению, является спорным и еще не изученным применительно к рассматриваемым объектам. В работах советских исследователей [204, 205, 207] ставятся под сомнение утверждения немецких и шведских химиков, обобщенные в статье [210], о существенной роли при получении и отверждении фенолформальдегидных резолов реакции образования диоксибензиловых эфиров (2), а также метиленхинонов, образующихся при внутримолекулярном отщеплении воды за счет фенольных и спиртовых гидроксилов.

Следует заметить, что в более поздних опытах было показано [211], что эфирообразному построению цепей фенолальдегидных смол приписывалось большее значение в процессах смолообразования, чем оно существует на самом деле, и что эфирная связь $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ не обязательно должна генетически предшествовать связи $-\text{CH}_2-$ [55, стр. 57].

В противоположность модельным соединениям с замещенными активными атомами водорода в *o*- и *n*-положениях [210] обычные фенолформальдегидные резолы содержат активные Н-атомы. Утверждения, касающиеся значительной роли реакций образования диоксибензиловых эфиров при отверждении обычных резолов, являются маловероятными, поскольку щелочные или кислые катализаторы способствуют поликонденсации метилольных групп поместу этих Н-атомов.

Для изучения процессов, происходящих при образовании и дальнейшей поликонденсации резолов, был применен способ, связанный с точным учетом вошедших в реакцию и образовавшихся продуктов и химическим анализом веществ на всех стадиях их образования [204]. Показано, что при образовании и отверждении фенолформальдегидных резолов в щелочной среде не образуются в заметной степени ни диоксибензиловые эфиры, ни ди- или три-меры метиленхинонов (отличающихся исключительно высокой активностью, не позволяющей получать их в виде мономеров.)

Тем самым, конечно, не отвергается возможность образования простых эфирных связей



в процессе получения сульфофенолформальдегидных ионитов, так как кислая среда благоприятствует образованию простых эфиров при взаимодействии соединений, содержащих первичные спиртовые группы [208, стр. 426], хотя все же остается неясным, насколько важную роль может играть эта реакция в рассматриваемых случаях. Образование метиленхинонных групп вряд ли может иметь здесь большое значение, если получение ионитов производится при температурах не выше 120° , так как образование промежуточных метиленхинонных соединений требует более высоких температур [55, стр. 56].

По всей вероятности, суждения [5, 55] о том, что механизм образования сульфофенолформальдегидных ионитов должен быть сходен с механизмом образования фенолформальдегидных термо-реактивных смол в кислой среде, содержат много справедливого. Опыты исследования растворимых продуктов сульфирования фенолформальдегидных новолаков [85] показали, что эти продукты являются смесью сульфокислот полиметиленполифенолов.

Значительный интерес должно представлять получение метильных производных фенолсульфокислот, а также установление их присутствия среди начальных продуктов поликонденсации фенолсульфокислот с формальдегидом. Успешное завершение этих опытов может дать исследователям материал, необходимый для подтверждения механизма поликонденсации фенолсульфокислот с формальдегидом через промежуточную стадию образования метилолфенолсульфокислот.

С выраженным в осторожной форме замечанием [2, стр. 35] о том, что поликонденсация фенолсульфокислоты с формальдегидом протекает «несколько иначе», чем поликонденсация фенола с формальдегидом, нельзя не считаться. До настоящего времени не существует единого мнения о механизме образования и отверждения смолообразных продуктов взаимодействия фенолов с формальдегидом в щелочной и кислой среде. Это связано с большими трудностями изучения смесей растворимых (и тем более — нерастворимых) продуктов поликонденсации, различным направлением происходящих реакций и большой активностью некоторых из промежуточных продуктов поликонденсации, не позволяющих выделить их из реакционных смесей. Тем большие трудности должно представлять изучение подобных процессов в случае замещенных фенолов, в частности содержащих такие заместители, как нитро- или сульфогруппы. С одной стороны, присутствие в ароматических

ядрах заместителей второго рода должно снижать активность водородных атомов в *o*- и *n*-положении к фенольным гидроксилам. В щелочной среде фенолсульфокислоты в отличие от трифункциональных фенолов (фенола, *m*-крезола, резорцина) могут проявлять себя только как бифункциональные соединения, неспособные к образованию трехмерных продуктов поликонденсации, поскольку одно из активных положений в них занято сульфогруппой. С другой стороны, сами сульфогруппы способны к различного рода превращениям, происходящим как с нарушением C—S-связи, так и без нарушения.

Присутствие в реакционных смесях избытка сульфирующего агента еще больше усложняет течение реакций, и в целом суммарный процесс получения ионитов может представлять собой сложнейшее сочетание далеко еще не до конца изученных «классических» реакций фенолальдегидной поликонденсации с неизученными и разнообразными реакциями, связанными с присутствием в ароматических ядрах сульфогрупп. В зависимости от условий проведения синтеза сульфофенольных ионитов возможны различные побочные процессы. Присутствие в сульфомассе значительного количества сульфокислот при высоких температурах сульфирования благоприятствует образованию сульфонов. Вполне вероятно, что вначале происходит десульфирование сульфокислот фенола (или полифенолов), после чего несульфирированные продукты вступают во взаимодействие с сульфокислотами [212, стр. 69].

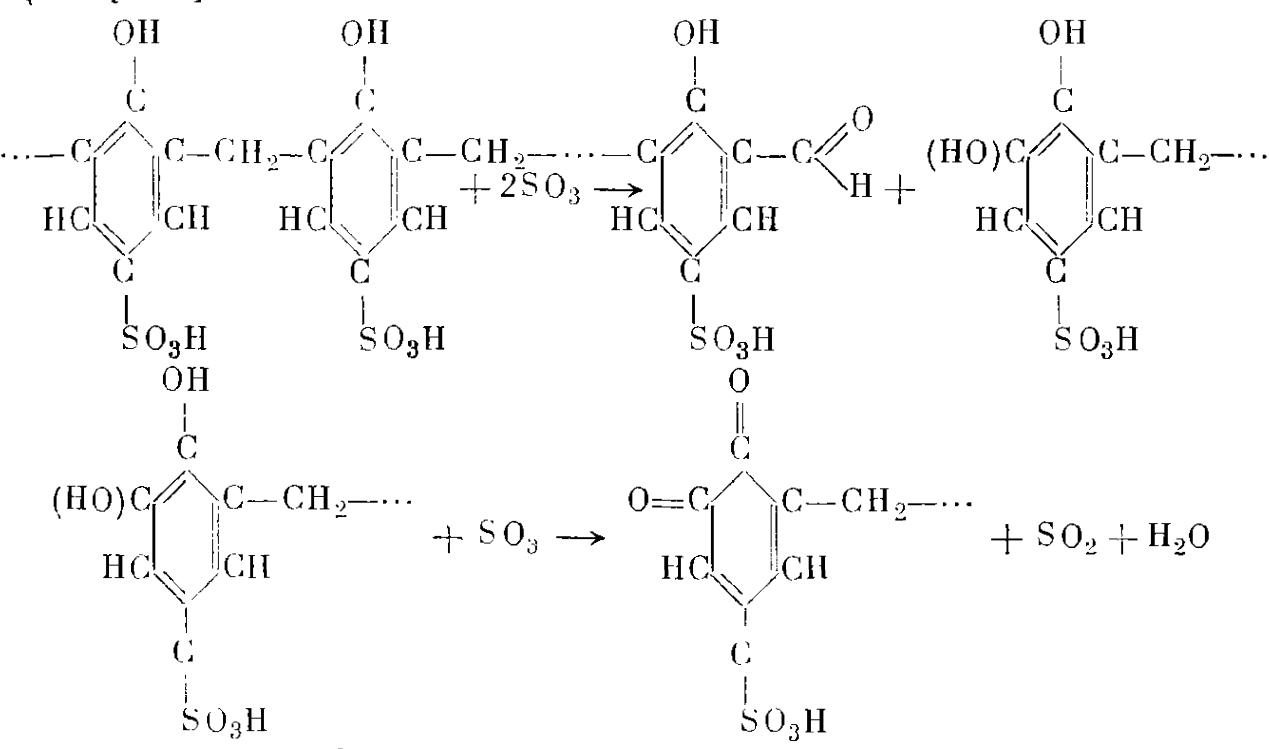
Серная кислота (в особенности дымящая и при высоких температурах) представляет собой энергично действующий окислитель и легко вызывает деструкцию промежуточных и конечных продуктов сульфирования. О характере таких продуктов окислительной деструкции можно судить главным образом предположительно.

Если нет специальной необходимости, при сульфировании фенола или полифенолов лучше избегать повышенных температур. Фенолсульфокислоты и продукты их поликонденсации с формальдегидом в процессе синтеза катионаобменных смол могут подвергаться окисляющему и дегидрирующему действию серной кислоты. За счет окисления ароматических ядер возможно образование продуктов хиноидной структуры.

В литературе [210] имеются указания на возможность образования продуктов хиноидной структуры (метиленхинонов) в процессе образования нерастворимых фенолальдегидных смол. Метиленхиноны образуются при дегидратации промежуточных продуктов поликонденсации фенола и формальдегида. Известно [205], что эти реакции (протекающие даже в атмосфере азота) при отверждении резолов в щелочной среде происходят при температурах 120—130°, хотя и в небольшой степени. Авторы указывают, что с присутствием хиноидных хромофоров связана окраска продуктов поликонденсации. Образованием продуктов хиноидной структуры сле-

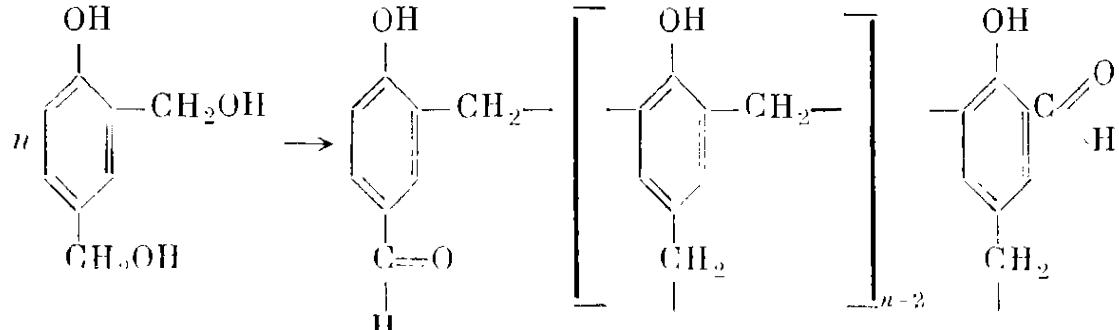
дует объяснить окраску большинства сульфофенольных катионитов. При более энергичном окислении возможно разрушение ароматических ядер.

Сульфирование может также сопровождаться деструкцией цепей макромолекул и окислением продуктов распада. Например, не исключена возможность течения реакций, подобных следующим [152]:



В литературе [212, стр. 580] имеются указания на возможность окислительных превращений ароматических соединений, сходных с указанными выше превращениями, в частности с участием серного ангидрида как окислителя.

На восстановительные свойства катионаобменных смол (в особенности сульфофенольных ионитов) уже давно было обращено внимание. Предполагается, что эти свойства связаны с наличием в структуре фенолформальдегидных ионитов значительного числа альдегидных, хиноидных и других окисляющихся групп. Как указывают авторы [99], синтез сорбентов путем поликонденсации осуществляется обычно при избытке формальдегида в присутствии сильных кислот. При этом не только происходит взаимодействие оксибензиловых спиртов между собой, но часть неиспользованных первичноспиртовых групп на концах молекул окисляется в альдегидные группы

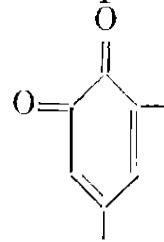


По-видимому, в рассматриваемом примере авторы имеют в виду двухстадийный процесс поликонденсации фенолальдегидных смол, причем первая стадия процесса проводится в щелочной среде, когда в реакционной смеси образуется наряду с монометилолфенолами значительное количество диметилолфенолов.

При получении ионитов из *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида в кислой среде не требуется применения формальдегида в большом избытке [8, 11], а с увеличением количества формальдегида в смеси возрастает степень десульфирования ионита и повышается содержание в нем метиленовых поперечных связей. Образование в ионите альдегидных групп скорее всего связано с распадом макромолекул промежуточных продуктов в процессе синтеза ионитов.

Авторы [99] указывают на падение восстановительных свойств фенолформальдегидных ионитов после трех-четырехкратного их использования. Это явление, очевидно, связано с необратимым окислением альдегидных групп в карбоксильные. Об образовании

карбоксильных групп II группы



на концах полимерных

цепей сообщается в других работах [161, 165], однако содержание таких групп в сульфофенольных ионитах, по-видимому, весьма невелико.

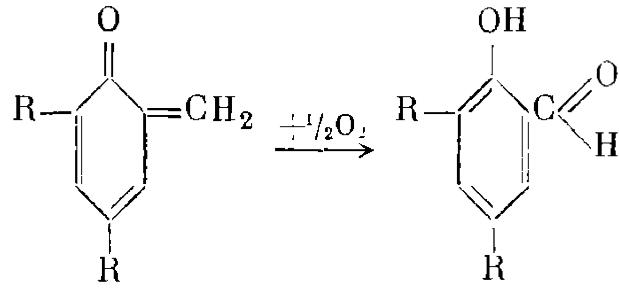
Авторы [99] считают, что увеличение избытка формальдегида в исходной смеси и более жесткие условия поликонденсации благоприятствуют образованию легкоокисляющихся групп. Различия между условиями поликонденсации в присутствии кислого или щелочного катализатора были выявлены еще Бэкландом [213]. При поликонденсации приблизительно эквимолярных количеств фенола и формальдегида в присутствии кислого катализатора в противоположность конденсации указанных соединений в тех же соотношениях в присутствии щелочного катализатора используется менее 1 моля формальдегида на 1 моль фенола. Таким образом, смолообразный продукт представляет главным образом новолак.

При одностадийной поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии кислого катализатора для получения термореактивной, вполне отверждающейся смолы требуется большой избыток формальдегида, значительная часть которого остается неиспользованной [214]. Можно предполагать, что при получении в кислой среде сульфофенолформальдегидных ионитов путем взаимодействия фенол- или полиметиленсульфокислот с формальдегидом по мере увеличения количества последнего в реакционной смеси все большие количества свободного формальдегида будут оста-

ваться в ионите в виде водного раствора. Присутствием свободного формальдегида в смоле можно объяснить восстановительные свойства ионита, постепенно снижающиеся после повторных использований ионита в связи с вымыванием из него формальдегида.

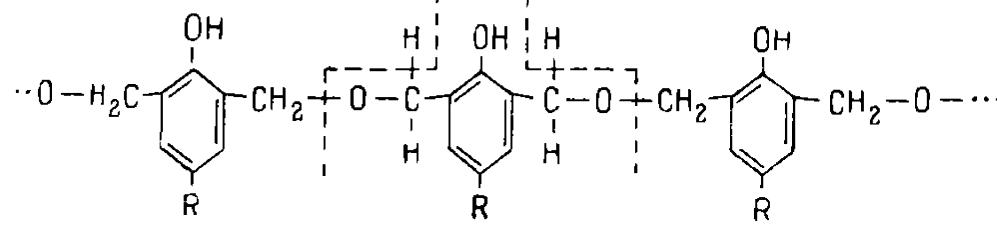
Таким образом, можно предположить, что восстановительные свойства сульфофенольных ионитов определяются не только присутствием в них структур легкоокисляющихся групп, но также и содержанием в них неудаленного формальдегида. В этом случае действительно восстановительные свойства ионитов должны возрастать по мере увеличения избытка формальдегида в исходной реакционной смеси, как это наблюдали авторы [99].

По предположениям немецких исследователей [210], процесс образования трехмерных фенолальдегидных смол сопровождается образованием карбонилсодержащих продуктов, возникающих при окислении метиленхинонов



где R — водород, замещающая группа или связь внутри молекулы смолы.

В модельных опытах получения нерастворимых продуктов из фенолоспиртов [215] были выделены небольшие количества кристаллических возгонов, которые оказались соответствующими диалкоголям диальдегидами. В качестве исходных соединений в модельных опытах были использованы, в частности, диалкоголи продуктов поликонденсации *n*-крезола, а также *n*-хлорфенола, с формальдегидом. Одну из возможных схем разрыва полифенол-полиметиленоксидных цепей авторы [215] представляют следующим образом:



Роль метиленхинонов в общем балансе процессов образования и отверждения фенолформальдегидных смол, как было указано ранее, по-видимому, не является столь существенной [204, 205]. Способность их к полимеризации проявляется слабо и обычно ограничивается образованием растворимых димеров или триме-

ров [216, стр. 110]. Образование и полимеризация метиленхинонов не влияет (или мало влияет) на поликонденсацию фенолов с формальдегидом.

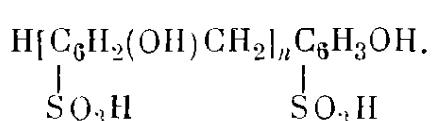
Трудности, связанные с исследованием промежуточных продуктов, образующихся в процессе синтеза сульфокислотных ионитов, усугубляются тем, что эти продукты даже в начальных стадиях процесса представляют собой сложные смеси.

О функциональных группах и главных структурных звеньях

В 1962 г. были впервые предложены уравнения для расчета числа структурных звеньев в ионитах, получаемых нагреванием растворимых продуктов сульфирования новолаков, периодичности звеньев, обменной емкости и элементарного состава ионитов [161—164]. В обобщенном виде указанные методы для вычисления обменной емкости и числа структурных единиц в растворимых и нерасторимых полиэлектролитах были приведены в статьях [217—219]. Исходными аналитическими данными при расчетах для сульфоноволачных ионитов являлись: содержание серы, входящей в состав сульфогрупп («активной серы»), и общее содержание серы, а также обменная емкость, отвечающая содержанию карбоксильных групп. Суждения о характере структурных единиц в сульфоноволачных ионитах были сделаны авторами на основании собственных [161], а также литературных [152] данных. Убедительным (хотя, как будет показано далее, не безусловным) доказательством правильности высказанных суждений о структуре ионитов [161] явилось хорошее соответствие результатов вычисленного элементарного состава (содержание углерода и водорода) с результатами, полученными экспериментально.

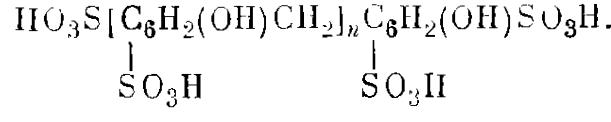
В дальнейшем были высказаны некоторые соображения по вопросу о химическом характере содержащихся в сульфофенольных ионитах структурных звеньев [220].

Показано [85], что растворимые в воде сульфопроизводные фенолформальдегидных новолаков, являющиеся промежуточными продуктами в процессе получения сульфокислотных фенолформальдегидных ионитов, могут быть получены при действии концентрированной серной кислоты на новолаки при 100—120°. Они представляют собой смеси сульфокислот полиметиленполифенолов, содержащих по одной сульфогруппе на каждое ароматическое ядро



Продолжительное сульфирование новолаков при 100—120° или сульфирование при более высоких температурах сопровож-

дается дальнейшим повышением содержания сульфогрупп в растворимых соединениях. Как было указано, в этих случаях сульфогруппы, по-видимому, вступают в концевые ароматические ядра цепей сульфокислот полиметиленфенолов с образованием соединений типа



Предположение [161], что при сульфировании фенолформальдегидных новолаков при 150° частично сохраняются (во всяком случае, во сколько-нибудь значительных количествах) несульфирированные звенья $[-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CH}_2-]$, является недостаточно обоснованным [85]. При получении ионитов на основе новолаков нет необходимости в продолжительном сульфировании, так как такой путь не приводит к получению ионитов с повышенной обменной емкостью [85], и, кроме того, возрастает деструкция полимеров [152].

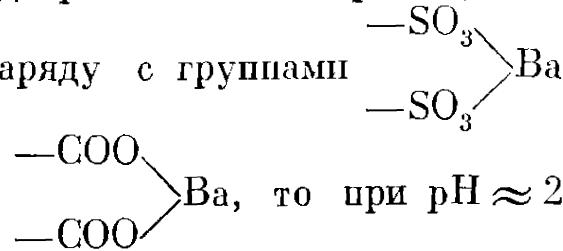
При получении ионитов на основе фенолсульфокислот сульфирование фенола производят при $90-100^\circ$ в продолжение 3–6 час. [22], причем сульфомасса содержит главным образом *n*-изомер фенолсульфокислоты. Как было показано [7], неполное сульфирование фенола в приведенных выше условиях наблюдалось только в тех случаях, когда на 1 вес. ч. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ брали меньше 1 вес. ч. H_2SO_4 (конц.).

Другие исследователи [36, стр. 208] в противоположность этому предполагают, что даже при использовании значительных количеств концентрированной серной кислоты (3–5 вес. ч. 92–100%-й H_2SO_4 на 1 вес. ч. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) и температуре сульфирования $100-110^\circ$ за счет образующейся при сульфировании воды должно отчасти происходить гидролитическое расщепление моно- и дисульфокислот фенола. Поэтому при сульфировании фенола при повышенных температурах должна получаться равновесная смесь фенола, его моносульфокислот и дисульфокислот; состав смеси определяется количеством и концентрацией введенной в реакцию серной кислоты.

Румынские ученые [160, 161] указывают, что в сульфоновольачных ионитах, полученных без применения формальдегида как сшивющего агента, содержатся карбоксильные группы и обменная емкость ионитов по этим группам $E_{\text{COOH(d)}}^{\text{Ca}}$ составляет 0.3–0.6 мг-экв./г. Авторы считают, что поскольку $E_{\text{COOH(d)}}^{\text{Ca}}$ остается примерно постоянной независимо от условий нагревания гелей, то большая часть COOH-групп образуется в результате окисляющего действия концентрированной серной кислоты на новолак при его сульфировании, примерно при 150° , т. е. на первой стадии процесса.

На рис. II. 8 приведены ИК-спектры образцов бариевых солей,* полученных сульфокислот новолака [220].

Новолак сульфировали при 120° (а) и при 160° (б), после чего действием карбоната бария на разбавленную водой сульфомассу получали растворимые бариевые соли сульфокислот [85]. После отделения осадка (BaSO_4 и избытка BaCO_3) кислотность раствора прибавлением 0.1 н. H_2SO_4 доводили до $\text{pH} 2$. Таким образом, если в растворимых солях полимеров наряду с группами



первоначально содержались группы

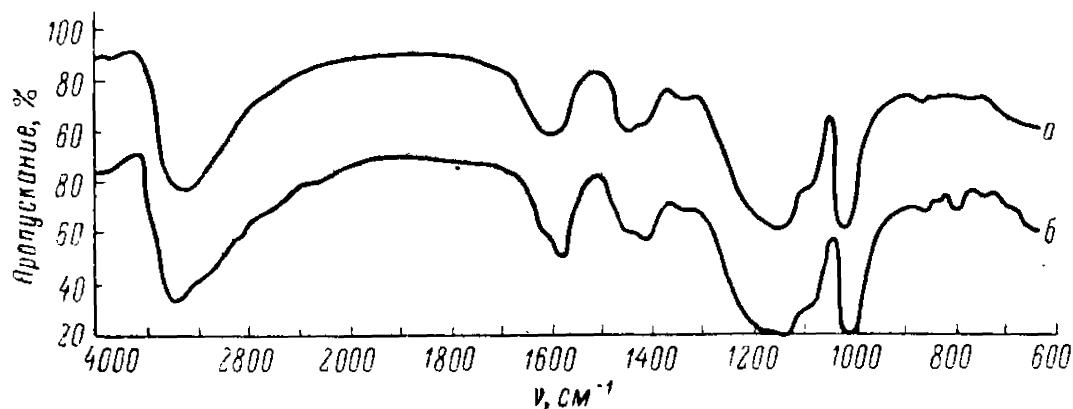


Рис. II.8. Инфракрасные спектры бариевых солей растворимых сульфокислот фенолформальдегидного новолака [220].

регенерировались COOH -группы. После отделения вновь образовавшегося небольшого осадка сульфата бария и удаления воды упариванием раствора при пониженном давлении сухой остаток растирали и спрессовывали с бромидом калия. В спектрах бариевых солей сульфокислот новолаков (а) и (б) полоса 1715 см^{-1} отсутствовала. Таким образом, не имеется достаточных доказательств тому, что в процессе сульфирования новолаков при $120-160^\circ$ образуются сколько-нибудь значительные количества карбоксильных групп. Различий в спектрах бариевых солей сульфокислот, полученных при 120 и 160° , практически обнаружено не было.

Для фенолформальдегидного новолака полосы валентных колебаний фенольных гидроксилов располагаются при 3400 и 1200 см^{-1} . В сульфокислотах новолака эти полосы перекрываются вполне отчетливыми полосами поглощения SO_3H -групп (1200 и 1150 см^{-1}),

* На ИК-спектрах образцов самих сульфокислот (в Н-форме)最难检测到的是弱的羧基吸收带(1715 см^{-1})，因为 SO_3H 基团的强吸收遮盖了这个区域。[220, 221].

а также воды (3400 см^{-1}), что является препятствием при обнаружении фенольных OH-групп [220].

Действием формальдегида на сульфокислоты фенола или новолаков в присутствии серной кислоты получаются нерастворимые полиэлектролиты: КУ-1, МСФ [68, стр. 65], F_4S , F_2S [79, 80] и другие, аналогичные им иониты — СНФ [158]. Сульфоноволачные иониты могут быть также получены нагреванием растворимых сульфокислот новолака (новолачной сульфомассы) при температурах, превышающих 150° (иониты СН) [29, 154, 157, 158, 160].

Присутствие сульфогрупп в ионитах указанных типов, а следовательно, структурных звеньев $\left[-\underset{\underset{\text{SO}_3\text{H}}{|}}{\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})\text{CH}_2} - \right]$ устанавливали по результатам определения обменной емкости ионитов в статических и динамических условиях с применением растворов нейтральных солей [169]. Общее содержание серы в ионитах может быть определено при помощи различных методов элементарного анализа [72, 81].

Процессы окислительной деструкции ионитов при сульфировании исходных соединений фенольного характера могут привести к появлению в структуре ионитов карбонильных и карбоксильных групп [152, 160, 161]. По-видимому, содержание этих групп в сульфофенольных ионитах очень невелико. К этому заключению можно было прийти на основании сравнительных опытов определения обменной емкости сульфофенольных ионитов КУ-1 и СН в статических и динамических условиях [169].

В ИК-спектрах ионитов МСФ-3 (а) КУ-1 (б) и СНФ (в) в Н-форме полос, характерных для карбонильных групп, обнаружено не было [220].* В ИК-спектре ионита СН в Н-форме (г) можно обнаружить полосу 1715 см^{-1} , сохраняющую примерно ту же интенсивность после переведения ионита в Na-форму (д) по всем ионогенным группам [220].

Таким образом, в ионитах СН, которые получаются при более высоких температурах сульфирования, чем КУ-1 и другие, названные выше иониты, содержатся в небольших количествах карбонильные группы.

Представляет интерес, что в спектрах ионитов КУ-1, МСФ-3 и СНФ имеется полоса поглощения 1460 см^{-1} , отвечающая, по всей вероятности, деформационным колебаниям групп $-\text{CH}_2-$, образующихся при действии формальдегида на растворимые сульфокислоты. Полоса 1460 см^{-1} в спектре ионита СН, — единственного из представленных на рис. II.9 ионитов, который получается без применения сшивющего агента (формальдегида), — хотя и присутствует (поскольку метиленовые группы содержатся в исход-

* Спектры были получены для образцов ионитов КУ-1, МСФ-3, СНФ и СН, предварительно растертых и спрессованных с бромидом калия.

ном полимере), но отличается значительно меньшей интенсивностью. Кривые потенциометрического титрования ионитов СН и КУ-1 [169] (см. раздел III.3) подтверждают, что COOH-группы в этих ионитах если и содержатся, то лишь в очень небольших количествах (в особенности в катионите КУ-1).

Как было указано [11], кривые потенциометрического титрования ионитов на основе *n*-фенолсульфокислоты, термическая обработка которых проводилась при 110°, почти не отличаются от кривых титрования *n*-фенолсульфокислоты; только кривые

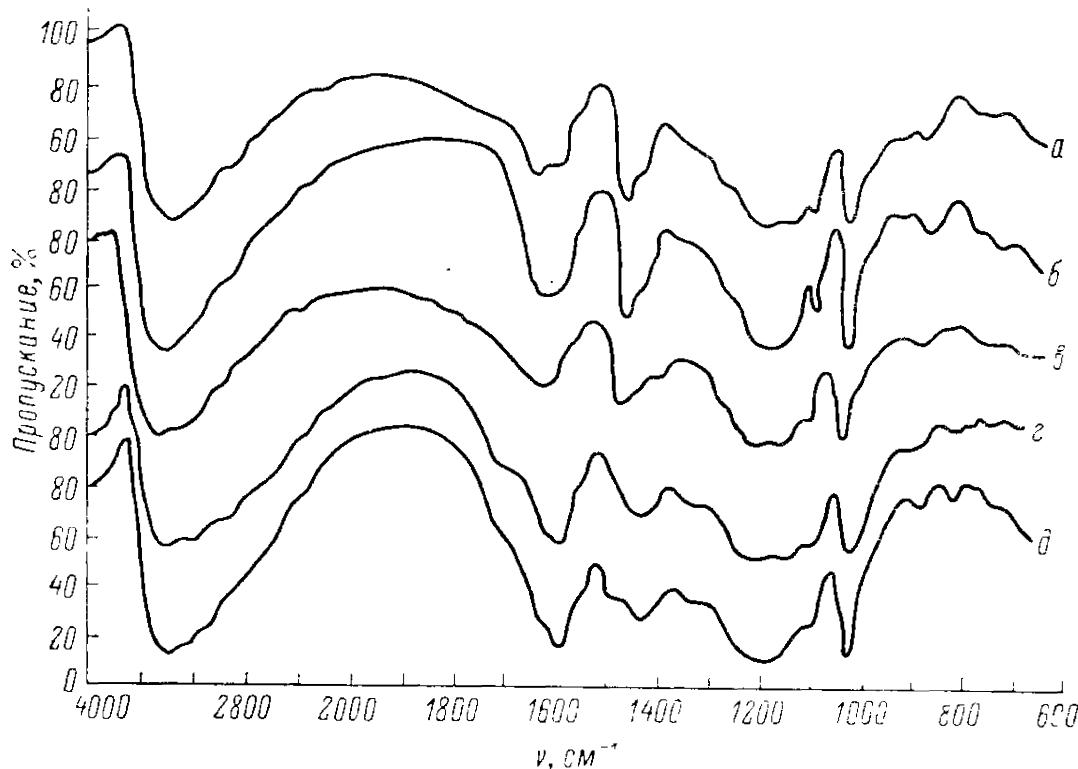


Рис. II.9. Инфракрасные спектры сульфокислотных фенолформальдегидных ионитов [220].

титрования ионитов, полученных при температуре нагревания гелей 160 и 190°, отличаются незначительно.

Содержание COOH-групп в ионитах типа СН составляет 0.3—0.6 мг-экв./г [160, 161]. Обменную емкость различных катионообменных смол авторы определяли в динамических условиях по способу, описанному в статье [222]. Для определения обменной емкости по SO₃H-группам E_{SO_3H} авторы использовали 0.1—0.4 н. NH₄Cl и CaCl₂. Особенность способа заключается в устраниении промывания ионитов водой после обработки их растворами солей или регенерации. Таким путем достигалась значительная экономия времени при определении E_{SO_3H} в динамических условиях. При использовании растворов хлорида кальция были получены более высокие значения E_{SO_3H} , чем при использовании NH₄Cl.

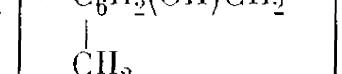
Авторы [222] указывают, что применение соли двухвалентного

металла и более высокой концентрации электролита позволяет получить цифры, в большей степени соответствующие значениям обменной емкости E_{SO_3H} , так как с повышением валентности катиона и концентрации электролита повышается скорость ионного обмена. Эти замечания справедливы, но не применительно к рассматриваемому методу, по которому предписывается пропускание раствора через ионит заканчивать только после достижения одинаковой концентрации электролита в исходном растворе и в фильтрате, т. е. независимо от продолжительности определения. Влияние концентрации электролита отмечено на недостаточном числе примеров [222].

При использовании солей металлов различной валентности действительно наблюдаются более высокие значения E_{SO_3H} по иону кальция. Однако большинство обстоятельно исследованных авторами сорбентов (сульфоуголь К, пермутит Н) наряду с SO_3H -группами содержат различные слабокислотные группы. По всей вероятности, карбоксильные группы вследствие избирательной способности к ионоглощению катионов кальция также принимают некоторое участие в реакции ионного обмена. Этим в действительности и объясняются повышенные значения обменной емкости ионитов по иону кальция.

Кроме определений обменной емкости по растворам NH_4Cl и $CaCl_2$ проводились определения с помощью $0.2\text{ н. }Ca(CH_3COO)_2$, причем для всех полифункциональных ионитов (вофатит Р, пермутит Н, сульфоуголь К [222], а также ионит типа СН [29, 160]) были получены еще более высокие значения обменной емкости. По разности между значениями «общей обменной емкости» по $[Ca(CH_3COO)_2]$ и по SO_3H -группам (по $CaCl_2$) подсчитывали значения обменной емкости по $COOH$ -группам. Определенные таким путем значения E_{COOH} для ионитов, содержащих фенольные OH -группы, являются завышенными, что для ионитов СН и было подтверждено данными потенциометрического титрования и инфракрасными спектрами [169].

При действии формальдегида на растворимые сульфокислоты фенола и новолаков в кислой среде уже при невысоких температурах может происходить образование гелей. Полученные иониты отличаются тем меньшим содержанием сульфогрупп, чем больше введено формальдегида в сульфомассу [8, 155]. С повышением температуры скорость реакции сильно возрастает. Таким образом, в сульфофенольных ионитах (КУ-1, МСФ, F_4S , F_2S и др.) и сульфоноволакформальдегидных ионитах (СНФ) должны содержаться звенья $\left[-C_6H_2(OH)CH_2 - \right]$ [82, 220, 223]. Очевидно, что



для осуществления спшивки цепей сульфокислот полиметилениполифенолов формальдегидом этим звеньям в другой цепи должны соответствовать звенья $\left[-C_6H_2(OH)CH_2 - \right]$.

В результате опытов по определению действительных причин отщепления сульфогрупп *n*-фенолсульфокислоты при поликонденсации с формальдегидом в кислой среде установлено [8, 11] возможное влияние повышенной температуры и показана сравнительно высокая гидролитическая устойчивость *n*-фенолсульфокислоты в отсутствие формальдегида. Было подтверждено, что основным фактором, определяющим обменную емкость, так же как и степень спицости ионитов, является величина отношения $C_6H_4(OH)SO_3H$ к CH_2O .

Точка зрения [199, стр. 24], что при взаимодействии фенола и формальдегида в кислой среде реакция не проходит через ступень фенолоспиртов и метилольные группы если и образуются, то лишь в небольших количествах, является спорной. Один из исследователей [224, стр. 269, 273] указывает, что образование фенолоспиртов является первой стадией процесса фенол-формальдегидной поликонденсации. В то же время он допускает [224, стр. 283], что кислотная поликонденсация может идти по другому механизму и что нет прямых доказательств тому, что фенолоспирты являются промежуточными продуктами поликонденсации в кислой среде. С другой стороны, известно, что, несмотря на большую неустойчивость фенолоспиртов в кислой среде, было доказано их присутствие в реакционных смесях на ранней стадии поликонденсации [225, 226]. Было также доказано [220], что фенолоспирты образуются на первых стадиях реакции между фенолом и формальдегидом в присутствии фосфорной кислоты и из смеси был выделен *o*-оксибензиловый спирт в кристаллическом виде. Автор [220] установил, что по мере нагревания смеси происходит исчезновение фенолоспиртов вследствие их взаимодействия с избытком фенола.

Принимая во внимание, что спивка цепей сульфокислот полиметиленполифенолов при помощи формальдегида или иными путями может происходить не только в «поперечном», но и в «продольном» направлении, содержание в ионитах конечных звеньев $\left[-C_6H_3(OH) \begin{array}{c} | \\ SO_3H \end{array} \right]$ по сравнению со звеньями $\left[-C_6H_2(OH)CH_2 \begin{array}{c} | \\ SO_3H \end{array} \right]$, по всей вероятности, невелико.

Сшивка молекул в ионитах на основе фенолсульфокислот и сульфокислот новолаков может происходить также с помощью неионогенных функциональных групп, содержащих серу [82]. На присутствие «неактивной», т. е. не входящей в состав сульфогрупп, серы в ионитах на основе фенолсульфокислот исследователи не обращали должного внимания в течение длительного времени. Как было показано позднее [72, 81], неактивная сера содержится в очень многих сульфофенольных ионитах, а также в сульфоноловачных ионитах СНФ и СН. В некоторых из ионитов, полученных, очевидно, в мягких условиях, например в ионите МСФ, неактив-

ная сера присутствует в очень небольших количествах, в то время как в ионите КУ-1 ее содержание значительно.

Что касается природы и происхождения этой серы, то представлялось возможным, что последняя входит в состав сульфоновых групп $>\text{SO}_2$, при участии которых и осуществляется спивка молекул сульфоноволаков в катионитах СН и СН-2, так как известно [212, стр. 69], что образование сульфонов нередко наблюдается в процессах сульфирования при температурах, превышающих 150° , и большой концентрации сульфокислот.

Следует, однако, отметить, что хотя при дальнейшем нагревании (термообработке) нерастворимых сульфоноволаков и наблюдается значительное уменьшение коэффициента их набухания, тем не менее содержание в них неактивной серы (составляющее в катионитах СН и СН-2 около 2 вес.%) при термообработке смол изменяется мало [157].

Следовательно, спивку молекул в процессе термообработки нерастворимых сульфосмол нельзя объяснить образованием новых $-\text{SO}_2$ -мостиков. Очевидно, сильное снижение коэффициента набухания и увеличение степени спивки молекул сульфоноволака по мере его нагревания обусловлены иными реакциями, в частности окислительно-восстановительными процессами [82]. Действительно, при нагревании сульфомасс, перешедших в состояние геля, при 160° и более высоких температурах происходит значительное выделение сернистого ангидрида, т. е. восстановление трехокиси серы за счет окисления сульфосмол. При сульфировании новолака еще до термообработки геля около 6 вес.% H_2SO_4 подвергается восстановлению до двуокиси серы. В процессе же последующего 8-часового нагревания геля при 160° эта величина возрастает в 3 раза при одновременном 3-кратном снижении коэффициента набухания смолы, тогда как содержание неактивной серы в последней не только не возрастает, но уменьшается.

Таким образом, спивка молекул сульфосмол в условиях их нагревания выше 160° , вероятнее всего, связана с процессами окисления и дегидрирования этих смол. С этими процессами, способствующими образование сильно хромофорных сопряженных хиноидных структур, очевидно, связано также появление глубокой черной окраски, характерной для сульфофенольных и сульфоноволачных катионитов, полученных при высоких температурах [227].

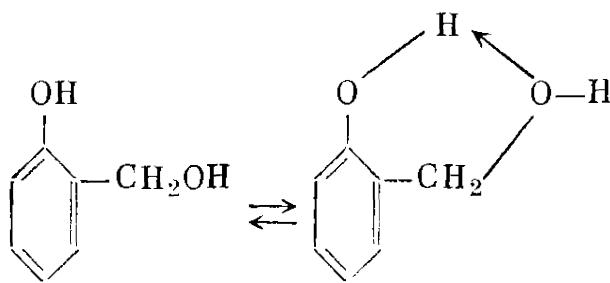
Некоторые исследователи [228] предполагают, что в структуре сульфофенолформальдегидного ионита КУ-1 присутствуют устойчивые метилольные группы, которые способны принимать участие в процессах дополнительной поликонденсации, если катионит подвергается нагреванию при температурах около 150° , в результате которого понижается влагоемкость и набухаемость ионита. Авторы указывают, что дополнительная поликонденсация ионита КУ-1 за счет метилольных групп, по их данным, может происходить

также при более низких температурах ($70-100^{\circ}$), если прогрев производится в присутствии щелочного катализатора.

Понижение влагоемкости и набухаемости ионита КУ-1, по мнению авторов, не может быть объяснено поликонденсацией при участии сульфоновых групп, поскольку «сжатие пространственной сетки» [229], наблюдающееся при термообработке ионита КУ-1, не происходит у сульфокислотных ионитов нефенольного типа (КУ-2, КУ-5, КУ-36).

Стабильность метилольных групп, как считают авторы, объясняется наличием в ионите внутримолекулярной водородной связи, образованной водородом фенольного гидроксила и кислородом метилольной группы, находящейся в *o*-положении к гидроксилу.

Как известно [230, стр. 522], скорость отверждения фенолформальдегидных новолачных смол при их взаимодействии с гексаметиленитетрамином в большой степени зависит от соотношения *n*- и *o*-реакционных атомов водорода в ароматическом ядре. Установлено, что реакционная способность *n*-положений заметно выше. Было указано, [231, стр. 252] на существование водородной связи, соединяющей атомы кислорода метилольной группы и фенольного гидроксила в *o*-метилолфеноле (салигенине). Предполагалось [199, стр. 29], что присутствием внутримолекулярной водородной связи объясняется большая устойчивость *o*-фенолалкоголя в реакциях фенолальдегидной конденсации по сравнению с *n*-фенолалкоголем



Не все заключения, к которым пришли исследователи [228], вероятно, справедливы. Как правило, фенолоспирты неустойчивы в кислой среде, и трудно предположить, что в продуктах поликонденсации фенолсульфокислоты с формальдегидом, полученных в присутствии избытка серной кислоты и при повышенной температуре (порядка 100°), сохранились метилольные группы, хотя бы они и были стабилизированы посредством внутримолекулярной водородной связи.

Имеются указания [199, стр. 30], что прочность внутримолекулярной водородной связи, имеющейся в некоторых из метилольных производных фенола, мочевины, меламина и других соединений, понижается в присутствии ионов водорода (т. е. в кислой среде), причем в особенности значительно — с повышением температуры. Образование устойчивых в кислой среде метилольных производных

фенолов, например нитрофенола, является исключением из общего правила [232, 224, стр. 276].

Мы не располагаем данными, которые подтверждали бы устойчивость в кислой среде метилольных производных фенолсульфокислот, являющихся, по всей вероятности, начальными продуктами взаимодействия фенолсульфокислот с формальдегидом и немедленно вступающими в дальнейшие реакции поликонденсации с образованием метиленовых связей между ароматическими ядрами. Тем более маловероятна (если учесть, что известно о конденсации фенола с формальдегидом в кислой среде) устойчивость метилольных групп в десульфирированных при участии формальдегида звеньях сульфофенолформальдегидных ионитов или в продуктах промежуточных стадий поликонденсации.

Опыты дополнительной конденсации КУ-1 в присутствии катализаторов основного характера [228] могли бы привести к дополнительной спивке макромолекул за счет метилольных групп, однако, поскольку недоказанным представляется присутствие в ионитах этих групп, поскольку мы не имеем возможности судить об их участии в поликонденсации при прогреве ионитов.

В работе [228] отмечено, что понижение влагоемкости и набухаемости ионита КУ-1 при его нагревании на воздухе происходит не за счет образования дополнительных сульфоновых связей. Как было указано выше, содержание неактивной серы в сульфофенолформальдегидных и сульфоноволачных ионитах мало изменяется при нагревании как в присутствии избытка сульфирующего агента, так и после предварительного его удаления промывкой.

Авторы [228] допускают неточность, когда указывают, что явление сжатия пространственной сетки не наблюдается для сульфостирольного ионита КУ-2 при его нагревании на воздухе. В действительности это явление было установлено также для ионита КУ-2 [40, 42, 229, 233—235], однако последний отличается значительно более высокой термической устойчивостью к структурным изменениям в отличие от ионита КУ-1, неустойчивого даже при 100°.

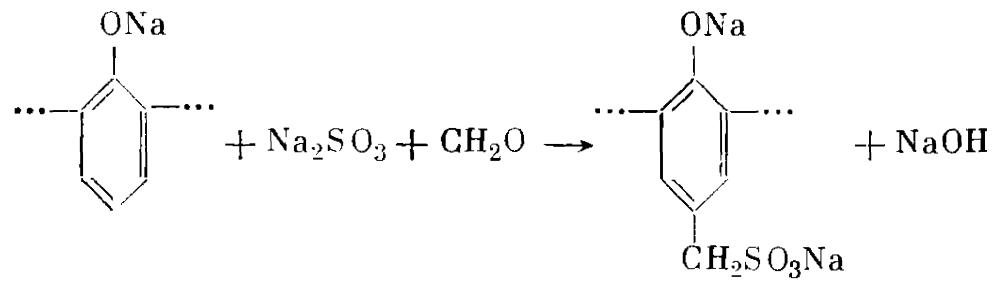
Главной причиной сжатия пространственной сетки ионита при нагревании его на воздухе автор [229] считает отщепление сильно гидратируемых сульфогрупп, причем отмечает, что хотя относительная набухаемость и коэффициент влагоемкости сульфоионитов понижается симбатно обменной емкости, но для сильно набухающих ионитов изменения указанных величин опережают изменения обменной емкости. Отсюда следует, что нагревание сульфоионитов не только действует на сульфогруппы, но вызывает изменения структуры матрицы ионитов, качественно подобные тем, которые происходят при повышении содержания спивающего компонента.

Автор [40] приходит к справедливому заключению, что сжатие пространственной сетки сульфоионитов является резуль-

татом сложных, многообразных и с трудом поддающихся учету реакций (в том числе окислительно-восстановительных), оказывающих существенное влияние на структуру ионитов. Сульфонольные иониты подвержены указанным изменениям в очень значительной степени и ввиду неупорядоченности структуры представляют очень сложный объект для изучения.

Интересно указание [40], что при продолжительной термической обработке у ионита КУ-1 наблюдается переход частицы серы, входящей в состав сульфогрупп, в неактивную серу сульфоновых мостиков. Это наблюдение, пока еще не подтвержденное в должной мере работами других исследователей и заставляющее допустить известную степень участия сульфогрупп в процессе сжатия пространственной сетки ионита КУ-1 при его нагревании на воздухе, находится в противоречии с данными работы [228]. Согласно последней, пространственная сетка ионита КУ-1 при его нагревании на воздухе сжимается без участия сульфогрупп. Однако имеются основания полагать, что содержащие серу неионогенные группы появляются в ионите преимущественно на первой ступени его образования, т. е. при желатинизации сульфомассы; этот процесс происходит при определенной доле участия указанных групп в спивке растворимых сульфокислот полиметиленфенолов. При последующей термообработке геля набухаемость его понижается, но содержание неактивной серы изменяется мало [82].

Опыты, заключающиеся в действии на сульфоноволачные смолы СН и СНФ и ионит КУ-1 сульфита натрия и формальдегида или щелочи, показали, что вопрос о природе неактивной серы является более сложным [82]. При совместном действии на катиониты сульфита натрия и формальдегида наблюдалось (как и следовало ожидать) небольшое увеличение общего содержания серы, очевидно за счет протекающей реакции сульфометилирования



Однако было обнаружено, что обменная емкость катионитов увеличивается главным образом не за счет образования сульфометильных групп ($-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$), а вследствие частичного (в некоторых случаях полного) превращения неактивной серы в активную, т. е. образования SO_3H -групп. Наблюдающееся одновременно повышение коэффициента набухания катионитов происходило, по-видимому, вследствие частичного разрушения связей между молекулами трехмерного полимера.

Было также найдено, что замена сульфита натрия бисульфитом не вызывает повышения обменной емкости сульфоноволачных катионитов. Поэтому возникло предположение, что повышение обменной емкости и коэффициента набухания катионитов при обработке их сульфитом натрия в присутствии формальдегида явилось результатом вторичной реакции и вызывалось действием на катиониты щелочи, образующейся при взаимодействии сульфита с альдегидом. Как показали специально поставленные опыты, при обработке сульфоноволачных катионитов щелочью действительно наблюдались те же явления, что и при обработке катионитов сульфитом натрия и формальдегидом, за исключением повышения общего содержания серы. Следует указать, что изменения обменной емкости сульфоноволачных смол наблюдались только при действии достаточно концентрированных растворов щелочи (3 н.) в продолжение длительного времени (несколько суток) при комнатной температуре или в продолжение нескольких часов при 95—98°. Кратковременное действие (20 мин.) на катиониты СН 1 н. NaOH при 98° [157] или продолжительное (3 суток) действие 0.1 н. NaOH при комнатной температуре на катиониты СНФ [158] не приводило к изменению обменной емкости этих сульфосмол.

В табл. II.34 и II.35 показано, как влияет на содержание серы в сульфосмолах СНФ и СН воздействие на них сульфита натрия и формальдегида, а также щелочи.

Повышение температуры при взаимодействии катионитов с Na_2SO_3 и CH_2O , а также со щелочью приводило к значительному повышению обменной емкости катионитов. В случаях, когда применяли сульфит натрия и формальдегид, содержание активной серы заметно увеличивалось не только за счет частичного превращения неактивной серы, но также (особенно при повышенных температурах реакции) за счет дополнительно образующихся метиленсульфогрупп ($-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$). Если реакция с Na_2SO_3 и CH_2O проводилась при комнатной температуре, то возрастание общего содержания серы наблюдалось преимущественно в начальный период реакции, а в дальнейшем протекало более замедленно; повышение обменной емкости в этих случаях происходило главным образом за счет превращений групп, содержащих неактивную серу. Повышение содержания серы в катионитах происходит тем более затруднительно при обработке их Na_2SO_3 и CH_2O , чем более спитыми являлись исходные катиониты.

Сульфоферольный катионит КУ-1 в сравнительных опытах его обработки растворами сульфита натрия, а также щелочью обнаружил такое же поведение, как сульфоноволачные катиониты СН и СНФ. Таким образом, природа неактивной серы, содержащейся в сульфоферольформальдегидных смолах различного происхождения, по-видимому, является одной и той же.

Таблица II.34

Изменение содержания серы в катионитах СНФ после воздействия на них растворов сульфита натрия и формальдегида и растворов щелочи [82]

Номер образца *	Количество Na_2SO_3 или NaOH на 1 г смолы, ** г	Условия воздействия реагентов		Коэффициент набухания K_{Π}	Содержание серы, вес. %			Увеличение содержания серы по сравнению с исходным (необработанным) продуктом, вес. %	
		температура, °C	время, час.		общей Q_S	активной Q_{S_a}	неактивной $Q_S - Q_{S_a}$	ΔQ_S	ΔQ_{S_a}
1	—	—	—	1.8	9.65	7.74	1.95	—	—
1a	3.2 Na_2SO_3	20	48	2.2	9.80	8.77	1.03	0.15	1.03
1б	1.6 Na_2SO_3	20 и дополнительно 98	48 5	2.5	10.77	9.60	1.17	1.42	1.86
2	—	—	—	3.2	11.07	9.25	1.82	—	—
2a	0.43 NaOH	20	812	3.3	—	9.95	0.88	—	0.70
2б	0.43 NaOH	98	24	—	10.95	10.38	0.57	—	1.13
3	—	—	—	1.6	8.35	6.85	1.50	—	—
3а	2.5 Na_2SO_3	98	10	1.6	8.66	8.48	0.48	0.31	1.63
3б	1.6 NaOH	98	10	1.8	—	7.55	—	—	0.70

* Образцы №№ 3, 3а, 3б относятся к сравнительным опытам воздействия реагентов на сульфофенольный катионит КУ-1.

** Применили: 10%-й Na_2SO_3 ; 36—38%-й CH_2O (последний в количестве, эквивалентном Na_2SO_3); 12%-ю (опыты 2а, 2б) и 6.4%-ю (опыт 3б) NaOH .

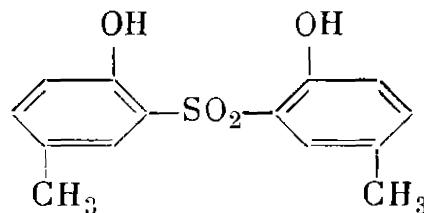
Изменение содержания серы в катионитах СН после воздействия на них растворов сульфита натрия и формальдегида и раствора щелочи [82]

Номер образца	Количество Na_2SO_3 на 1 г смолы,* г	Условия воздействия реагентов		Коэффициент набухания, K_p	Содержание серы, вес. %			Увеличение содержания серы по сравнению с исходным (необработанным) продуктом, вес. %	
		температура, $^{\circ}\text{C}$	время, час.		общей Q_S	активной Q_{S_a}	неактивной $Q_S - Q_{S_a}$	ΔQ_S	ΔQ_{S_a}
1	—	—	—	5.2	12.13	8.85	3.28	—	—
1а	5.0	20	120	6.3	12.87	11.00	1.87	0.74	2.45
1б	2.5	98	10	6.0	13.73	12.45	1.28	1.60	3.60
2	—	—	—	2.3	11.12	8.49	2.63	—	—
2а	5.0	20	120	2.3	11.36	9.15	2.21	0.24	0.66
2б	2.5	98	10	2.6	11.87	10.59	1.28	0.75	2.10
3	—	—	—	1.7	10.15	7.34	2.81	—	—
3а	5.0	20	120	1.7	10.09	7.78	2.31	0	0.44
3б	2.5	98	10	2.4	10.35	9.49	0.86	0.20	2.45
4	—	—	—	1.9	11.46	9.86	1.60	—	—
4а	0.43 NaOH	20	48	2.4	11.95	10.75	1.20	—	0.89
4б	0.43 NaOH	20	48	—	11.88	11.15	0.73	—	1.29
		и дополнительно							
		98	8						

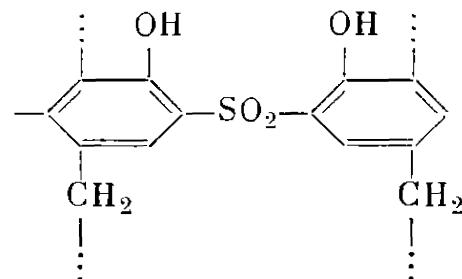
* Концентрации реагентов те же, что и указанные в табл. II.34, стр. 224.

Как было указано выше, согласно [228], нагревание ионита КУ-1 в щелочном растворе (например в 10%-й Na_2CO_3 при 90° в течение 4 час.) приводит к понижению его набухаемости. Эти опыты не находят подтверждения в проведенных для сульфо-фенолформальдегидных ионитов исследованиях [9, 117] (табл. II.34); с повышением содержания сульфогрупп повышался коэффициент набухания ионитов, и только в немногих опытах этот показатель сохранялся примерно таким же. Возможность образования сульфогрупп за счет неактивной серы заставляет предполагать, что последняя может содержаться не только в сульфоновых, но также в иных группах, например в сульфоэфирных. Трудно допустить, что в применявшихся условиях взаимодействия катионитов со щелочью (действие 3 н. раствора NaOH) при 20 и 98° в продолжение 48 и 8 час. сульфоны гидролизовались с образованием сульфогрупп.

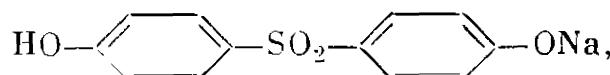
Так, например, нагревание в течение 2 час. при 250° с избытком водного раствора щелочи не оказывает влияния на *n*-крезолсульфон [236]



строение которого можно считать аналогичным строению сульфонов, образующихся при нагревании сульфоноволактов

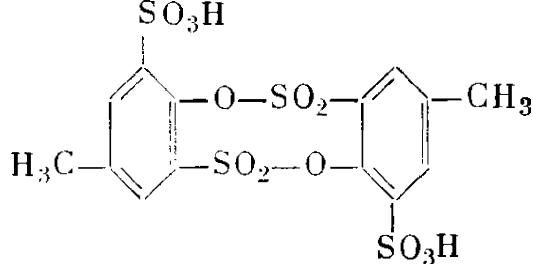


Можно указать также на значительную термическую устойчивость натриевой соли 5,5'-диоксидифенилсульфона



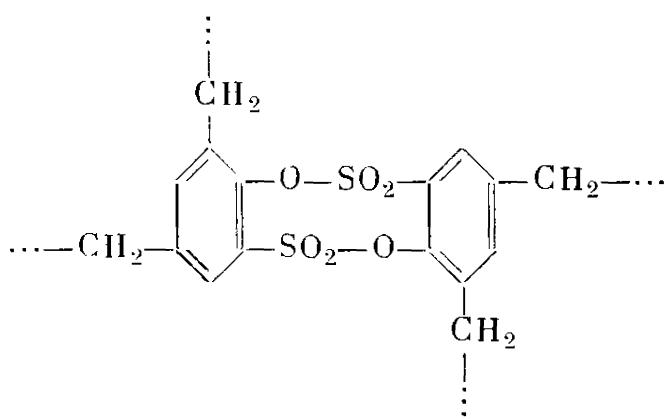
которая не разлагается при нагревании значительно выше 100° [237].

Известно, что при энергичном сульфировании (с применением серной кислоты и олеума, хлорсульфоновой кислоты) некоторых замещенных фенолов (*n*- и *o*-крезола, *n*- и *o*-хлорфенола, и др.) образуются циклические соединения с двумя эфирными связями (так называемые сульфонилиды) [24, стр. 7 и 8], например



Некоторые из подобных соединений гидролизуются едкими щелочами даже при комнатной температуре с образованием солей соответствующих сульфокислот [238].

Таким образом, в сульфоноволачных кационитах не исключена возможность присутствия наряду с сульфоновыми связями также эфирных кольчадых связей типа

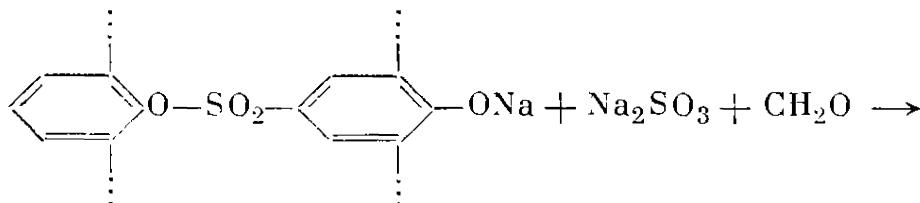


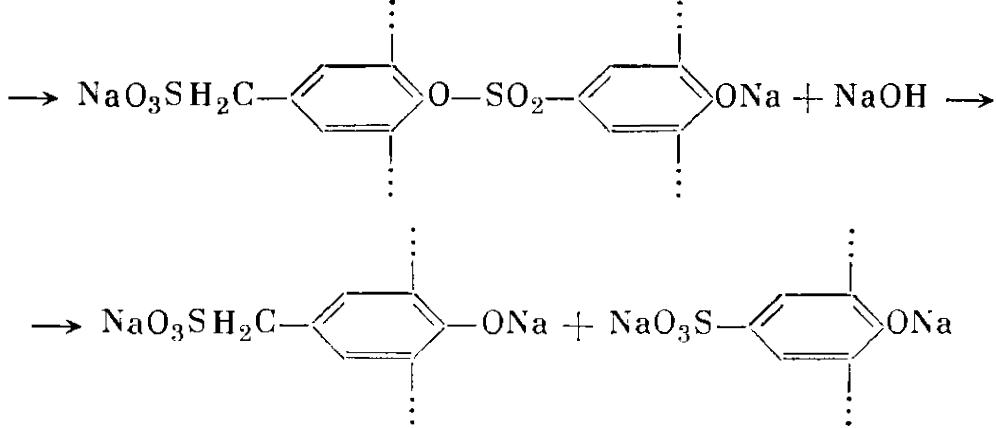
устойчивых в процессе определения обменной емкости сульфосмол, но расщепляющихся при более энергичных воздействиях щелочи.

Следовательно, сера этих группировок может вести себя как неактивная, но переходить в известных условиях в активную серу сульфогрупп. Омыление межмолекулярных эфирных связей должно приводить к повышению коэффициента набухания кационитов.

К сожалению, вопрос о присутствии сульфоновых и сульфоэфирных групп в ионитах (полосы около 1300 cm^{-1}) не может быть решен методом ИК-спектроскопии ввиду небольшого содержания этих групп, малой интенсивности полос и близости более интенсивных полос сульфогрупп [220]. При гидролизе сульфонилидов полоса 1300 cm^{-1} исчезает.

Можно представить следующую схему превращения неактивной серы в активную [220]:





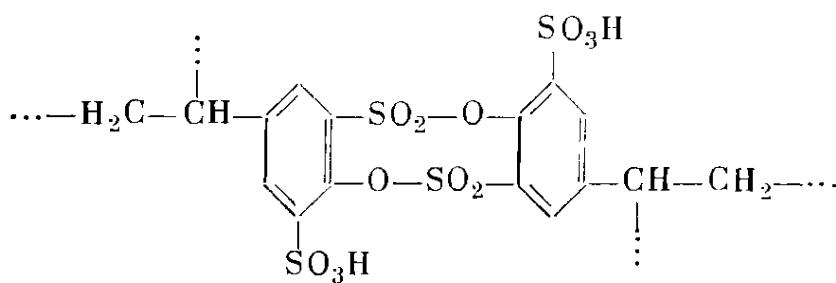
Возможно, что в ионитах типа СН, при получении которых применяются высокие температуры, преобладают сульфоновые группы $-\text{SO}_2-$, так как сульфоны обычно образуются при температурах, превышающих 150° . Наибольшие количества сульфоэфирных групп содержатся, очевидно, в тех гелях, которые дополнительного нагревали, поскольку в них содержание активной серы после действия гидролизующих агентов значительно больше. Сульфоны отличаются значительно более высокой химической и термической устойчивостью, чем эфиры сульфокислот.

В табл. II.36 и II.37 приведены показатели, характеризующие изменение свойств ионитов СН, полученных при последовательном возрастании времени нагревания сульфоноволакформальдегидных гелей при 160° , при действии на них раствора едкого натра и раствора сульфита натрия и формальдегида.

Менее устойчивы сульфоны к действию радиоактивных излучений. Так, SO_2 -группы, содержащиеся в полистиролсульфокислотном ионите, гидролизуются при действии γ -излучений с образованием SO_3H -групп [239].

В сульфофенольных ионитах и сульфоноволачных ионитах типа СНФ, по всей вероятности, преобладают легко гидролизующиеся сульфоэфирные связи. Известно, что некоторые сульфонилиды образуют сульфокислоты в результате гидролиза растворами щелочей уже при комнатной температуре [238].

Позднее было высказано предположение, что сульфонилидные циклы содержатся также в продуктах сульфирования поли-4-оксистирола [240]



При получении ионитов СНФ [155] гель в присутствии избытка концентрированной серной кислоты нагревается при 100° ,

Таблица II.36

Изменение свойств ионитов СИ при действии на них 10%‑го КОН [220]

Номер опыта	Время нагревания геля при 160°, час.	Свойства ионитов																
		исходного					после действия на них 10%‑го КОН (100 мл на 10 г воздушно‑сухого ионита)											
		Q_S , вес. %	Q_{S_a} , вес. %	Q_{S_n} , вес. %	E_{NaSO_3H} , мг‑экв./г	K_H	Q_S , вес. %	Q_{S_a} , вес. %	Q_{S_n} , вес. %	ΔQ_{S_a} , вес. %	E_{NaSO_3H} , мг‑экв./г	K_H	Q_S , вес. %	Q_{S_a} , вес. %	Q_{S_n} , вес. %	ΔQ_{S_a} , вес. %	E_{NaSO_3H} , мг‑экв./г	K_H
1	1	15.58	12.38	3.20	3.87	3.3	14.16	12.77	1.39	0.39	3.99	4.8	13.99	13.54	0.45	1.16	4.23	6.9
2	4	14.84	12.77	2.07	3.99	2.3	14.43	12.99	1.44	0.22	4.06	3.2	14.49	13.18	1.31	0.41	4.12	—
3	8	14.76	12.48	2.26	3.90	1.5	—	—	—	—	—	—	14.01	12.90	1.11	0.42	4.03	2.5
4	16	13.84	11.62	2.22	3.63	1.4	13.42	11.97	1.45	0.35	3.74	1.7	13.48	12.16	1.32	0.54	3.80	2.2

Таблица II.37

Изменение свойств ионитов СИ при действии на них 10%‑го Na_2SO_3 и 37.70%‑го CH_2O при нагревании на водяной бане в течение 12 час. [220]

Номер опыта	Время нагревания геля при 160°, час.	Свойства ионитов													
		исходный					после действия на них раствора Na_2SO_3 (500 мл на 10 г воздушно‑сухого ионита) и формалина (160 мл на 10 г ионита)								
		Q_S , вес. %	Q_{S_a} , вес. %	Q_{S_n} , вес. %	E_{NaSO_3H} , мг‑экв./г	K_H	Q_S , вес. %	Q_{S_a} , вес. %	Q_{S_n} , вес. %	ΔQ_{S_a} , вес. %	E_{NaSO_3H} , мг‑экв./г	K_H			
1	0	12.13	8.85	3.28	2.76	6.4	12.87	11.00	1.87	2.45	3.47	6.8			
2	2	—	9.66	—	3.02	2.3	—	11.65	—	1.99	3.64	2.5			
3	4	11.12	8.49	2.63	2.65	2.1	11.36	9.15	2.21	0.66	2.86	2.1			
4	8	10.15	7.34	2.81	2.29	1.6	10.09	7.78	2.31	0.44	2.37	1.7			

в то время как при получении ионитов СН [157, 159] нагревание ведется при 160—180°. Если в первом случае десульфирование ионитов протекает в очень небольших размерах, то во втором оно более значительно, как это видно из таблиц, приведенных в статьях [155, 157, 159]. Таким образом, следует учитывать содержание в составе ионитов СН звеньев $[-C_6H_3(OH)CH_2-]$.

Как уже было указано [82], понижение коэффициента набухания при нагревании нерастворимых сульфосмол не сопровождается увеличением содержания неактивной серы. Если нагревание проводится при 160° или более высоких температурах, то происходит значительное выделение сернистого ангидрида, что указывает на интенсивное протекание окислительно-восстановительных процессов. С процессами дегидрирования и окисления, очевидно, и связана дальнейшая сшивка молекул сульфосмол при их нагревании выше 160°.

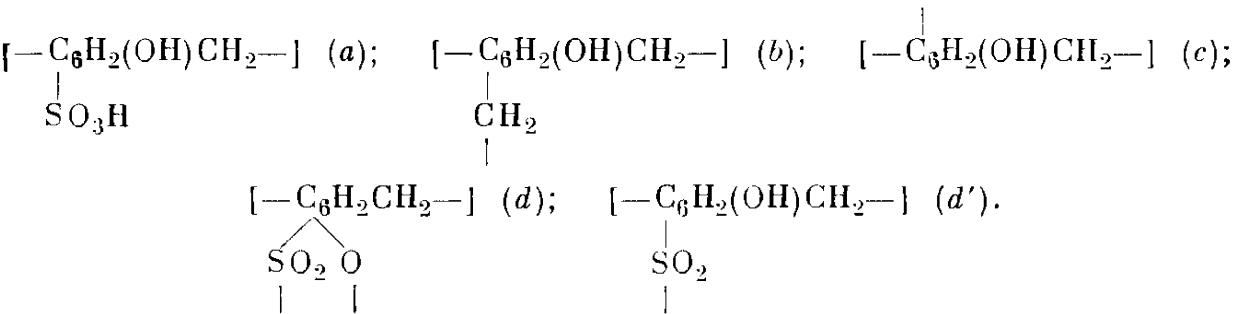
Возможно, что коэффициенты набухания ионитов при нагревании их при 160—180° понижаются в результате вторичных процессов при участии звеньев, сохранивших сульфогруппы, и десульфированных звеньев с образованием связи углерод—углерод между ядрами, принадлежащими различным цепям.

Таким образом, иониты могут получаться при повышенных температурах и без участия формальдегида (иониты СН).

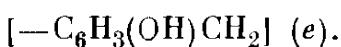
Образование сшивок в этом случае возможно также не только в поперечном, но и в продольном направлении; следовательно, содержание конечных звеньев $[-C_6H_3(OH)-]$ в молекулах ионитов, $\left[\begin{array}{c} | \\ SO_3H \end{array} \right]$

полученных без применения формальдегида в качестве сивающего агента, может быть относительно небольшим.

На основании изложенных выше соображений можно прийти к заключению, что иониты, полученные поликонденсацией сульфокислот фенола или сульфокислот фенолформальдегидных новолаков с формальдегидом, содержат следующие главные структурные звенья [220, 241]

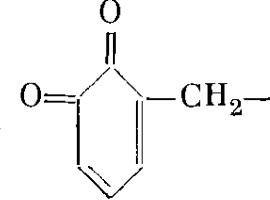


В сульфоноволачных ионитах типа СН звенья (b) отсутствуют, но, по-видимому, содержатся звенья (e)



В то же время в ионитах СНФ звенья *e*, очевидно, содержатся в небольших количествах.

Возможно, что иониты СН содержат также звенья

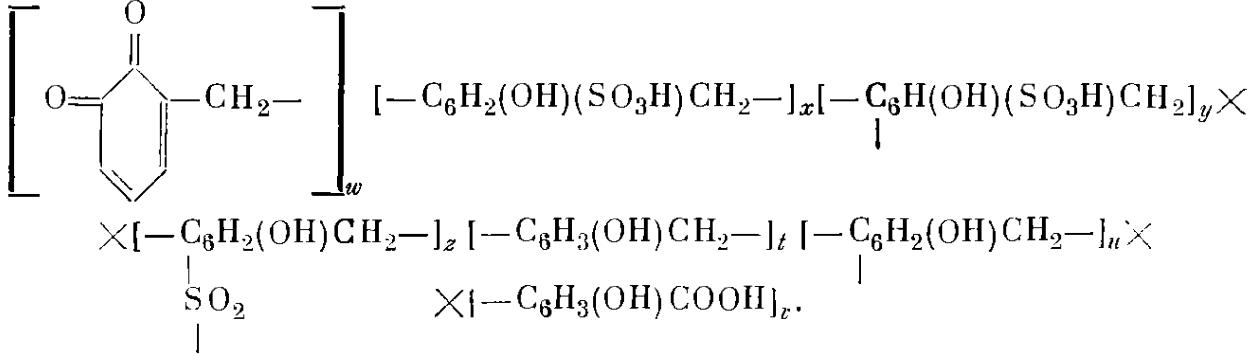


и [—C₆H₃(OH)COOH—] [161, 165], однако экспериментальных данных, с несомненностью подтверждающих присутствие указанных звеньев в ионитах, еще недостаточно. Карбоксильные и карбонильные группы если и содержатся в некоторых из сульфонолачных ионитов, то в весьма небольших количествах, как показывают значения обменной емкости и ИК-спектры ионитов.

По предложенному румынскими учеными [164] расчетному методу было показано хорошее соответствие между вычисленными и экспериментальными содержаниями углерода и водорода в сульфонолачных сорбентах, полученных без применения формальдегида в качестве сшивющего агента. Однако хорошее соответствие вычисленного и экспериментально найденного элементарного состава все же не доказывает безусловной справедливости приведенных авторами суждений о характере всех структурных единиц, содержащихся в столь сложных по своей структуре ионитах, как сульфокислотные фенолформальдегидные смолы. Присутствие в ионитах СН, указанных в статье [161] структурных звеньев, нуждается в более убедительных экспериментальных подтверждениях, чем это было сделано авторами.

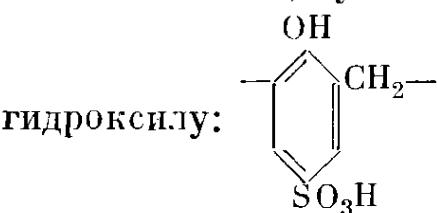
Некоторые из возможных звеньев могут незначительно различаться между собой по элементарному составу, содержание других, — если оно очень мало, — не может оказать существенного влияния на элементарный состав ионитов. Сказанное ни в какой степени не умаляет большого значения работ румынских ученых при изучении структуры нерастворимых и растворимых полиэлектролитов, принадлежащих к различным классам органических соединений, в том числе мало исследованных поликонденсационных ионитов. Метод, предложенный для установления теоретического соотношения между содержанием структурных единиц и элементарным составом ионитов [164], был использован в работе [223].

Ниже приводятся суждения о возможном характере структурных звеньев в различных сульфокислотных фенолформальдегидных ионитах, в том числе в ионитах типа СН. Предположения по поводу ионитов СН несколько отличаются от приведенных авторами статьи [161], которые считают, что структура сульфонолачных катионитов СН может быть схематически выражена



Присутствие в ионитах СН звеньев *w* и *v* [152, 164] возможно, но содержание структурных единиц, включающих карбонильные и карбоксильные группы, относительно невелико [169]* и не может существенным образом влиять на элементарный состав ионитов.

Не имеется возможности экспериментально доказать присутствие в ионитах звеньев *y*, по составу почти не отличающихся от звеньев *x*. Кроме того, в ароматических ядрах, входящих в состав звеньев *x*, уже замещены *o*- и *n*-положения к фенольному



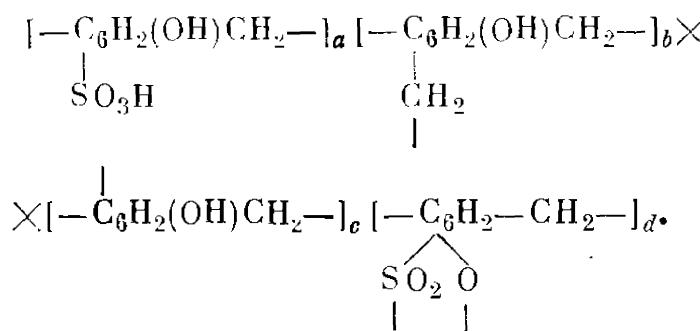
Таким образом, поперечная спивка сульфокислот полиметиленполифенолов с помощью структурных единиц *y*, в которых незамещенные положения в ароматических ядрах сохраняются лишь в *m*-положениях к фенольным гидроксилам, мало вероятна.

На основании проведенных опытов было сделано заключение, что наряду с сульфоновыми группами в сульфофенолформальдегидных ионитах присутствуют почти не отличающиеся от указанных звеньев *z* по составу структурные единицы, содержащие сульфоэфирные связи [82]. Возможно, что последние представляют циклические группировки, построенные по типу сульфонилидов.

Для различных сульфофенолформальдегидных ионитов были рассчитаны числа структурных звеньев и элементарного состава (содержания углерода и водорода) [223], причем за основу был взят расчетный метод, предложенный в работах [161, 164]. Предполагалось, что наиболее вероятными структурными звеньями в составе ионитов являются указанные выше звенья: *a*, *b*, *c*, *d*, *d'* и *e*.

* Следует учесть, что мы пока еще не располагаем надежным методом определения COOH-групп в сульфофенольных катионитах [169]. По приведенным в статье [160] данным, содержание COOH-групп в ионитах типа СН, подвергающихся нагреванию после образования геля при 165—180°, составляло 0.2—0.4 мг-экв./г.

Ниже приведен пример расчета для сульфоноволакформальдегидного ионита СНФ [223]:



Предполагалось, что звенья d и d' присутствуют в одних и тех же ионитах, хотя и в различных соотношениях [220]. Они имеют почти один и тот же молекулярный вес и при расчетах могут вычисляться суммарно.

На основании известных Q_S и Q_{S_a} рассчитывалось содержание в ионитах звеньев a и d .

Предполагалось, что содержание звеньев b и c в ионитах неизвестно, но что эти звенья содержатся в равных количествах. При получении ионитов СНФ [155] гель в присутствии избытка концентрированной серной кислоты нагревается при 100° , и иониты при этом десульфируются в небольших размерах. Напротив, уменьшение содержания серы в сульфокислотах полиметилленполифенолов при действии формальдегида является значительным [11, 115].

Исходные данные для расчетов.

Q_S — общее содержание серы в ионите, вес.%;

Q_{S_a} — содержание в ионите «активной» серы (входящей в состав сульфогруппы), вес.%;

$Q_{S_n} = Q_S - Q_{S_a}$ — содержание в ионите «неактивной» серы (входящей в состав сульфоэфирных и сульфоновых групп), вес.%;

$$Q_S = 12.31;$$

$$Q_{S_a} = 11.43;$$

$$Q_{S_n} = Q_S - Q_{S_a} = 0.88.$$

$$n_a, n_b,$$

n_c, n_d — число структурных звеньев на 100 г ионита;

$$M_a, M_b,$$

M_c, M_d — молекулярный вес структурных звеньев a, b, c, d ;

$$g_a, g_b,$$

g_c, g_d — структурные звенья, в г на 100 г ионита;

a, b, c, d — число структурных звеньев на 100 звеньев, мол.%,

$$n_a = \frac{Q_{S_a}}{32.07} = \frac{11.43}{32.07} = 0.3565.$$

$$n_d = \frac{Q_{S_n}}{32.07} = \frac{12.31 - 11.43}{32.07} = \frac{0.88}{32.07} = 0.02745.$$

$$n_b = n_c$$

$$M_a = 186.2; \quad M_b = 119.1; \quad M_c = 105.1; \quad M_d = 168.2.$$

$$g_a + g_b + g_c + g_d = 100.$$

$$g_a = M_a n_a = 186.2 \cdot 0.3565 = 66.37.$$

$$g_d = M_d n_d = 168.2 \cdot 0.02745 = 4.617.$$

$$g_b + g_c = 100 - (66.37 + 4.617) = 29.01.$$

$$n_{(b+c)} = \frac{g_b + g_c}{M_b + M_c} = \frac{29.01}{119.1 + 105.1} = \frac{29.01}{224.2} = 0.1294.$$

$$\Sigma_n = n_a + n_b + n_c + n_d$$

$$a = \frac{100 n_a}{\Sigma_n} = \frac{0.3565 \cdot 100}{0.5130} = 69.5$$

$$d = \frac{100 n_d}{\Sigma_n} = \frac{0.02745}{0.5130} = 5.35$$

$$b + c = \frac{100 n_{(b+c)}}{\Sigma_n} = \frac{0.1294 \cdot 100}{0.5130} = 25.2$$

$Q_{C_a}, Q_{C_{(b+c)}}, Q_{Cd}; Q_{H_a}, Q_{H_{(b+c)}}, Q_{Hd}; Q_{S_a}, Q_{S_d}$ — количества С, Н и S в звеньях $a, b+c, d$, в вес.% на 100 г ионита; $\alpha_a, \alpha_{(b+c)}, \alpha_d; \beta_a, \beta_{(b+c)}$, β_d ; γ_a, γ_d — число атомов С, Н и S в звеньях $a, b+c$ и d .

$$\begin{aligned} Q_{C_a} &= 12.01 \cdot \alpha_a \cdot n_a = 12.01 \cdot 7 \cdot 0.3565 = 29.97 \\ Q_{C_{(b+c)}} &= 12.01 \cdot \alpha_{(b+c)} \cdot n_{(b+c)} = 12.01 \cdot 15 \cdot 0.1294 = 23.32 \\ Q_{Cd} &= 12.01 \cdot \alpha_d \cdot n_d = 12.01 \cdot 7 \cdot 0.02745 = 2.31 \\ &\hline && 55.60 \end{aligned}$$

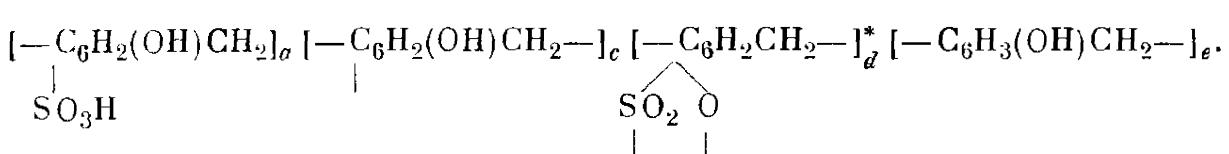
$$\begin{aligned} Q_{H_a} &= 1.01 \cdot \beta_a \cdot n_a = 1.01 \cdot 6 \cdot 0.3565 = 2.160 \\ Q_{H_{(b+c)}} &= 1.01 \cdot \beta_{(b+c)} \cdot n_{(b+c)} = 1.01 \cdot 12 \cdot 0.1294 = 1.568 \\ Q_{Hd} &= 1.01 \cdot \beta_d \cdot n_d = 1.01 \cdot 4 \cdot 0.02745 = 0.1111 \\ &\hline && 3.839 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{S_a} &= 32.07 \cdot \gamma_a \cdot n_a = 32.07 \cdot 1 \cdot 0.3565 = 11.43 \\ Q_{S_d} &= 32.07 \cdot \gamma_d \cdot n_d = 32.07 \cdot 1 \cdot 0.02745 = 0.8802 \\ &\hline && 12.3102 \end{aligned}$$

Элемент	Содержание, вес. %	
	по результатам элементарного анализа	по расчету
C	55.56	55.60
H	4.31	3.84
S	12.31	(12.31)
O	27.82	28.25
(по разности)		

Подобным образом проводились расчеты для сульфофенольных ионитов КУ-1, МСФ и др.

Аналогичным образом [223] были проведены вычисления для ионитов типа СН [154, 157, 159], состав которых, по всей вероятности, может быть выражен



При вычислении исходили из тех же аналитических данных, что и для ионитов на основе сульфокислот фенола и фенолформальдегидных новолаков. По всей вероятности, в ионитах СН, которые получают без введения специального сшивющего агента и при более высоких температурах, чем иониты СНФ, как было указано выше, содержатся десульфирированные звенья с (принимающие участие в процессах сшивки) и звенья *e*.

В табл. II.38 и II.39 приведены результаты определения составов сульфофенолформальдегидных ионитов.

Как видно из табл. II.38 и II.39, для большинства полученных в различных условиях сульфокислотных фенолформальдегидных ионитов вычисленный элементарный химический состав близок к составу, найденному путем элементарного анализа. Это обстоятельство является удовлетворительным подтверждением правильности высказанных предположений о характере *главных* структурных звеньев в составе сульфокислотных фенолформальдегидных ионитов. Однако, как уже было отмечено ранее, иониты указанного типа являются значительно более сложным объектом для изучения, чем полимеризационные сульфоиониты.

Во всех сульфофенольных ионитах, кроме ионитов типа СН, сшивющим агентом является формальдегид. Чем больше формальдегида введено в сульфомассу, тем менее набухающим и отличающимся меньшим содержанием сульфогрупп получается ионит и тем более в сущности он должен приближаться по своим свойствам к фенолформальдегидным смолам в стадии *C* (резитам).

Для некоторых из ионитов, охарактеризованных в табл. II.38 и II.39, была определена обменная емкость, отвечающая содержанию всех обменивающихся ионогенных групп, по способу, основанному на взаимодействии ионита в Н-форме с избытком 0.1 н. NaOH в 1.7 н. NaCl, с последующим титрованием в аликовой части фильтрата не вступившей в реакцию щелочи [243]. Это позволило вычислить долю кислорода, входящего в состав фенольных гидроксилов [242]. По всей вероятности, кислород входит в состав всех звеньев сульфофенольных ионитов.

* Возможно

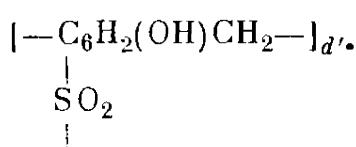


Таблица II.38

Состав ионитов на основе сульфокислот фенолформальдегидных новолаков (ионитов СН) [223, 242]

Номер образца	Число структурных звеньев на 100 звеньев в ионите, мол. %			Элементарный состав ионитов, вес. %										K_{II}		
	a	$c + e$	d	Q_{S_a}	Q_{S_H}	Q_S	Q_C		Q_H		Q_O (по разности)		Q_O''' в составе SO_3H^- , OSO_2^- и OH -групп			
				экспериментальные данные	расчет	экспериментальные данные	расчет	экспериментальные данные	расчет	экспериментальные данные	расчет	экспериментальные данные				
1	37.31	53.84	8.85	8.47	2.01	10.48	59.49	58.02	3.66	2.67	26.37	28.83	—	—		
2	31.79	56.05	12.16	7.34	2.81	10.15	60.56	59.20	3.99	3.55	26.30	27.10	20.88	4.42	6.22	1.4
3	43.46	50.78	5.76	9.66	1.28	10.94	58.30	58.82	3.94	3.20	26.82	27.04	21.56	5.26	5.48	1.3
4	63.75	25.15	11.10	12.47	2.17	14.64	51.29	51.84	3.48	3.03	30.59	30.49	—	—	—	—
5	61.49	27.97	10.54	12.19	2.09	14.28	51.98	53.04	3.29	3.54	30.45	29.14	—	—	—	—
6	63.00	26.14	10.86	12.38	2.13	14.51	51.52	52.79	3.50	3.26	30.47	29.44	—	—	—	—

Таблица II.39

Состав ионитов на основе сульфокислот фенолформальдегидных новолаков (ионитов СНФ) и сульфокислот фенола и формальдегида [223, 242]

Номер образца	Марка ионита	Молекулярный вес новолака			Количество формальдегида, в молях на моль новолака			Число структурных звеньев на 100 звеньев в ионите, мол. %			Элементарный состав ионитов, вес. %						K_{II}		
		a	$b = c$	d	Q_{S_a}	Q_{S_H}	Q_S	Q_C		Q_H		Q_O (по разности)		Q_O''' в составе SO_3H^- , OSO_2^- и OH -групп	$Q_O' - Q_O''$	$Q_O'' - Q_O$			
								экспериментальные данные	расчет	экспериментальные данные	расчет	экспериментальные данные	расчет						
1	СНФ	400	1.0	55.46	20.14	4.279	11.43	0.88	12.31	55.60	55.56	3.84	4.31	28.25	27.82	25.45	2.80	2.37	3.7
2	СНФ	400	1.1	47.55	25.24	2.083	10.25	0.45	10.70	58.68	58.23	4.05	4.59	26.57	26.48	—	—	—	—
3	СНФ	470	2.2	40.75	27.64	3.967	9.04	0.88	9.92	60.48	58.98	4.14	4.39	25.46	26.71	21.81	3.65	4.90	2.7
4	СНФ	470	4.4	24.08	36.55	2.820	5.87	0.69	6.56	67.27	67.16	4.57	4.39	21.60	21.89	16.13	5.47	5.76	2.1
5	СНФ	400	4.0	23.12	36.68	3.518	5.05	0.86	6.51	67.47	67.09	4.57	4.53	21.45	21.87	16.57	4.88	5.30	1.6
6	Дуолит С-3	—	—	51.86	24.07	0.00	11.05	0.00	11.05	57.79	57.35	4.03	4.75	27.13	26.85	22.50	4.63	4.35	1.6
7	МСФ	—	—	34.41	31.76	2.08	7.95	0.48	8.43	63.35	61.72	4.32	4.48	24.88	25.37	—	—	—	—

Как видно из формул, неионогенные группы, содержащие серу, представляют собой OSO_2 -группы. Ввиду небольшого содержания в ионитах неактивной серы ошибка за счет возможного присутствия OSO_2 -групп может лишь в малой степени отразиться на расчетах.

Если продолжить рассмотрение приведенного выше примера (табл. II.38, образец 1), то содержание кислорода в группах SO_3H и $-\text{OSO}_2$, в вес.%, составляет

$$Q_{\text{SO}_3\text{H}-\text{OSO}_2} = 12.31 \frac{3.16.00}{32.07} = 18.43.$$

Остальной кислород, содержащийся в звеньях *a*, *b* и *c*, должен принадлежать фенольным гидроксилам. Содержание его может быть подсчитано по разности исходя из расчетных данных и из данных элементарного анализа (табл. II.38)

$$28.25 - 13.43 = 9.82 \text{ вес. \% } 9.82 : 1.60 = 6.14 \text{ мг-экв./г.}$$

$$27.82 - 18.43 = 9.39 \text{ вес. \% } 9.39 : 1.60 = 5.87 \text{ мг-экв./г.}$$

По результатам определения по способу [243] было найдено (обратным титрованием избытка щелочи), что содержание кислорода фенольных гидроксилов в ионите составляет 7.02 вес.% (4.13 мг-экв./г).

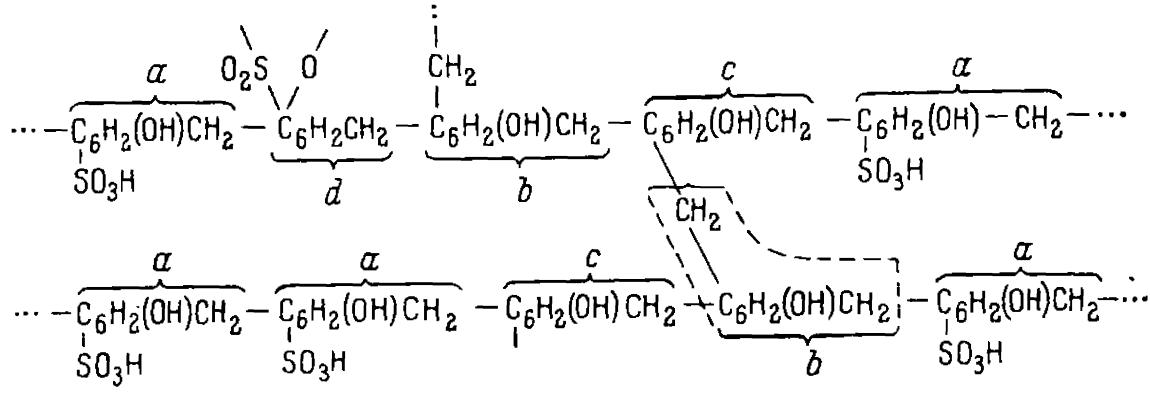
Не определенный по способу «обратного титрования» избыток кислорода составляет

$$9.82 - 7.02 = 2.80 \text{ вес. \% } 6.14 - 4.13 = 2.01 \text{ мг-экв./г.}$$

$$9.39 - 7.02 = 2.37 \text{ вес. \% } 5.87 - 4.13 = 1.74 \text{ мг-экв./г.}$$

Этот избыток достаточно велик, и нет оснований объяснить его ошибкой опыта.

Указанному выше элементарному составу ионита при соответствующем распределении кислорода в группах, содержащих серу, и в фенольных гидроксилах может соответствовать предположительная формула



Из табл. II.40 видно, что большинство величин, вычисленных по предположительной формуле, включающей все предусмотренные выше структурные звенья [220, 223], достаточно близки

к найденным экспериментально и к расчетным величинам (в том числе и значение $O_{\text{ОН}}$).

Таблица II.40

Элементарный состав ионита СНФ

Элемент	Состав ионита, вес. %		
	по расчету (Формула на стр. 233)	по экспериментальным данным	по предположительной формуле
C	55.60	55.56	55.88
H	3.84	4.31	3.78
S	(12.31)	12.31	12.43
O	28.25 *	27.82 *	27.91 *
S_a	(11.43)	11.43	10.36
S_H	(0.88) *	0.88 *	2.07
O_S^{**}	(18.43)	18.43	18.61
$O_{\text{ОН}}^{**}$	9.82 *	9.39 *	9.31
$O_{\text{ОН}}$ (по [168])	—	7.02	—

* Вычисленные по разности величины.

** O_S и $O_{\text{ОН}}$ — содержание кислорода, соответствующее содержанию серы и фенольных гидроксилов.

Приведенные в табл. II.40 величины показывают, что, несмотря на близость «расчетного» [223] и найденного методом элементарного анализа составов сульфофенольных ионитов, всегда наблюдается превышение содержания кислорода, установленного при помощи любого из двух методов, над суммарным содержанием, определенным в функциональных группах ионита: SO_3H^- , OSO_2^- и фенольных OH -группах.

Как уже отмечалось [169, 220], не имеется оснований считать, что в сульфофенольных ионитах присутствуют в сколько-нибудь значительных количествах иные кислородсодержащие функциональные группы.

Способы количественного определения серы в ионогенных и неионогенных группах, ионитов [72, 81, 169], и фенольных гидроксилов [243] были проверены многократно и также не вызывают сомнений.

Указанные способы дают возможность установить как полную обменную емкость сульфофенольных ионитов, отвечающую содержанию в ионите всех способных к реакции ионного обмена ионогенных групп, так и отдельно сульфогрупп и всех способных к реакции ионного обмена фенольных гидроксильных групп.

По всей вероятности, содержащиеся в ионитах фенольные гидроксилы не равноценны по кислотным свойствам. Действи-

тельно, величина pK' фенольного гидроксила у *n*-фенолсульфокислоты и у фенола составляет 8.70 и 9.98 [41, стр. 129]. В сульфо-фенольных ионитах имеются гидроксили как в звеньях (*b* и *c*), лишенных SO_3H групп, так и в звеньях, содержащих SO_3H -группы (*a*).

Часть фенольных гидроксилов не принимает участия в реакции ионного обмена даже при длительном воздействии ионита с избытком 0.1 н. NaOH в 1.7 н. NaCl [242]. О причинах появления в сульфо-фенольных ионитах таких «инертных» ионогенных групп можно судить только весьма предположительно. Поскольку некоторая часть фенольных гидроксилов оказывается неспособной к образованию фенолятов, можно предположить, что эти гидроксили отличаются особенно слабыми кислотными свойствами, так как они неспособны к ионизации даже при pH 13. Возможно, что пространственное сближение фенольных гидроксилов, в особенности в сильносшитых ионитах, усиливает этот эффект [242]. В то время как часть гидроксилов ионизируется при pH 13, степень ионизации других гидроксилов понижается в результате усиления электростатического взаимодействия атомов водорода, которые могут ионизоваться с отрицательно заряженными фиксированными ионами. Многие иониты, главным образом поликонденсационные, не вполне однородны «с точки зрения субмикроскопических размеров» и содержат «островки» с высокой степенью поперечной связанности и, следовательно, с резко сниженной способностью к набуханию [74, стр. 180].

В рассматриваемых случаях образование сильносшитых «островков», очевидно, связано с частичным десульфированием ионитов (при реакции с формальдегидом или при нагревании выше 150°). Вполне возможно, что структура «островков» в сульфо-фенольных ионитах, сохраняющих в качестве ионогенных групп одни только фенольные гидроксили, подобна (как уже указано выше) структуре фенолформальдегидных смол в стадии *C* (резитов). Исследование резитов ввиду их нерастворимости и сложности структуры представляет большие, порой непреодолимые, трудности.

Сульфо-фенольные иониты в достаточной степени набухают в водных растворах электролитов за счет сильно ионизированных SO_3H -групп, что создает условия для доступа противоионов также к слабоионизированным группам, и большая часть последних получает возможность при соответствующих значениях pH вступать в реакцию ионного обмена. Таких благоприятных условий ионного обмена не имеется для фенолформальдегидных резитов.

Были поставлены опыты с целью убедиться, до какой степени указанный в гл. III способ [243] пригоден для определения гидроксилов в фенолформальдегидных резитах. При этом, естественно, не предполагалось, что способ может быть рекомендован для практического использования,

Для получения резита синтезированный в присутствии соляной кислоты фенолформальдегидный новолак (среднего молекулярного веса 457) был сплавлен с параформальдегидом при 140°. На 1 моль (457 г) новолака было введено 3 моля формальдегида. Обезвоженную смолу разделяли на три части и прогревали при 160° в шкафу в продолжение 15, 30 и 60 мин. (табл. II.41, образцы 1, 2, 3). Из смолы после измельчения ее до размера зерен менее 1 мм удаляли свободный фенол отгонкой с паром, смолу обрабатывали в продолжение 1 суток 2 н. HCl, отмывали водой до нейтральной реакции и высушивали при комнатной температуре [242].

Практически весь кислород, содержащийся в резитах, по всей вероятности, входит в состав фенольных гидроксилов [100]. В табл. II.41 включены величины обменной емкости ионитов по фенольным гидроксилам E_{OH} , полученные по способу, описанному в работе [243], а также подсчитанные по результатам элементарного анализа резитов.

Из табл. II.41 видно, что обменная емкость резитов по фенольным гидроксилам приблизительно вдвое меньше емкости, отвечающей содержанию кислорода в резитах по данным элементарного анализа. Увеличение времени термической обработки резитов при 160° и времени взаимодействия раствора NaOH со смолой от 2 до 8 суток практически не привело к повышению величины E_{OH} .

Таблица II.41

Обменная емкость резитов по результатам обратного титрования избытка щелочи и по данным элементарного анализа [242]

Время реакции с раствором NaOH, в растворе NaCl, в сутках	Обменная емкость образцов резитов E_{OH} , мг-экв./г		
2	4.48	4.63	4.63
4	4.58	4.62	4.63
8	4.58	4.63	4.63
По результатам элементарного анализа			
	10.36	10.49	10.41

Обменная емкость резита, по данным элементарного анализа, близка к его теоретической обменной емкости, если исходить из предположения, что резиты состоят из сшитых при помощи метиленовых мостиков цепей полиметиленполифенолов и что концевые группы цепей представляют собой оксифенильные ядра [100]. Низкие по сравнению с теоретическими значения обмен-

ной емкости резитов можно с той же (или большей) степенью вероятности объяснить указанными ранее причинами. В сильно-сшитых резитах вероятность пространственного сближения ионогенных групп особенно значительна.

Не исключено также, что сильно-сшитая структура сульфо-фенольных ионитов (а тем более — фенолформальдегидных резитов) сама по себе может создавать препятствия для диффузии противоионов в глубь зерен исследуемых материалов — в принципе вплоть до полного прекращения диффузии. Чем больше поперечных связей содержит ионит, чем более компактной является его структура, тем больше затруднений должны испытывать растворы электролитов в процессе диффузии в глубь зерен смолы.

Действительно, из табл. II.39 видно, что по мере увеличения количества сшивающего агента, принимающего участие в поликонденсации, и снижения степени набухания ионитов в водных растворах возрастает разность между величинами Q'_o и Q''_o и (или Q'_o и Q''_o). В фенолформальдегидных резитах, отличающихся чрезвычайно низкой набухаемостью в воде и водных растворах электролитов, наблюдается самое большое расхождение между содержанием фенольных гидроксилов по результатам элементарного анализа и по методу «обратного титрования» [242]. Последний метод дает возможность определить не более 50% содержащихся в резите фенольных гидроксилов. Подобным же поведением могут отличаться сильно-сшитые сульфофенольные иониты. Очень низкие скорости диффузии в ионитах не являются чем-либо необычным. Известно, например, что для некоторых цеолитов [244] коэффициенты диффузии неорганических ионов во много (почти в 10^6) раз меньше таких же коэффициентов для органических смол.

II.5. СУЛЬФОКИСЛОТНЫЕ ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ПОЛИУГЛЕВОДОРОДОВ

Одновременно с получением первых фенолформальдегидных полимеров стала ясной способность формальдегида к взаимодействию в специальных условиях с ароматическими углеводородами [245]. Работы по поликонденсации других ароматических углеводородов (бензола, толуола, мезитиlena, нафталина) с формальдегидом относились к тому же периоду, причем во всех случаях были получены соединения типа диарилметана ($\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$), например динафтилметан [246].

Впервые смолообразный аморфный продукт на основе бензола и формальдегида в присутствии серной кислоты был получен в 1903 г. [247]; образование такого рода продуктов является характерным для непредельных углеводородов нефти, имеющих открытую цепь, и циклических.

В дальнейшем было установлено, что смелообразные продукты поликонденсации ароматических углеводородов (в особенности нафталина) и формальдегида обладают рядом полезных свойств. Поликонденсацию углеводородов с формальдегидом проводили в присутствии большого избытка концентрированной серной кислоты (например, на 10 вес. ч. нафталина и 8 вес. ч. 30%-го формалина брали 115 вес. ч. 97%-й H_2SO_4) [248]. По всей вероятности, эти, полученные еще в начале века, нерастворимые в воде полимерные продукты уже принадлежали к числу первых синтетических ионитов.

Сульфокислоты простейших ароматических углеводородов (бензола и его гомологов) для получения ионитов применяют сравнительно редко, поскольку реакционная способность их невысокая, а продукты поликонденсации обычно обладают низкой механической прочностью. Для повышения последней можно в реакционную смесь вводить фенол, что улучшает механические показатели полимеров, но снижает их обменную емкость.

Иногда рекомендуют предварительно проводить поликонденсацию ароматических углеводородов с формальдегидом и сульфирировать готовый продукт [249]. По патенту [249] предлагается способ получения сульфоионитов на основе алкилбензолов общей формулы $(R)C_6H_4(CH_2)_nH$ (где $n=0-3$, R — метил, этил или пропил) и параформальдегида. Вместо индивидуальных углеводородов поликонденсация с формальдегидом может проходить и с их смесью, в частности с отдельными фракциями, получающимися при разгонке нефтей, богатых ароматическими углеводородами.

Самым большим распространением среди сорбентов на основе ароматических углеводородов пользуются нафталинформальдегидные иониты — один из старейших видов поликонденсационных сульфоионитов. По сравнению с бензолом нафталин обладает значительно большей реакционной способностью; для поликонденсации используют или β -нафталинсульфокислоту, или менее устойчивый α -изомер, с течением времени, особенно при повышенных температурах, переходящий в устойчивую β -нафталинсульфокислоту. Предлагалась частичная замена p -фенолсульфокислоты β -нафталинсульфокислотой для получения более дешевых продуктов [23, стр. 86; 250], причем отмечалось, что ионит может быть приготовлен и без p -фенолсульфокислоты, но обменная емкость продукта при этом снижается. В дальнейшем были предложены другие марки нафталинсульфокислотных ионитов, обладающих высокой обменной емкостью [251].

Следует отметить, что до сравнительно недавнего времени перспективы развития производства нафталинсульфокислотных ионитов были неутешительными, так как по мнению некоторых авторов, значительная набухаемость таких ионитов и их низкая

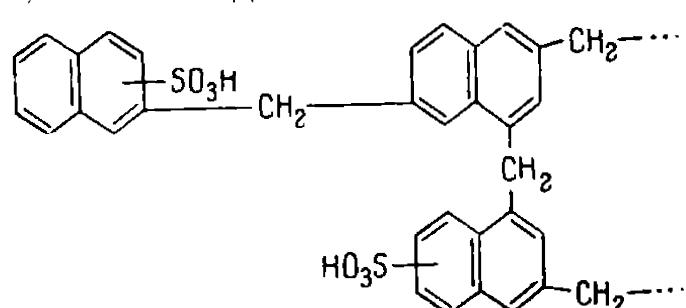
механическая прочность делают невозможным их самостоятельное использование в фильтрующих установках [33, стр. 174].

Опыты синтеза сульфонафталиновых ионитов, а также ионитов на основе других углеводородов с конденсированными ароматическими ядрами, несмотря на указанные выше пессимистические прогнозы, продолжались до последнего времени, причем достигнуты положительные результаты [252, 253]. Так, синтезированы иониты советских марок КУ-5М, КУ-5МГ, КУ-20, из которых первые два являются продуктами взаимодействия сульфокислот нафталина с формальдегидом в присутствии серной кислоты; получены они по методу блочной и гранульной поликонденсации; ионит КУ-20 синтезирован на основе сульфокислот нафталина и фенола.

По имеющимся данным [55, стр. 66], иониты указанных марок обладают достаточно высокой механической, химической и термической устойчивостью. По последним показателям они превышают сульфофенольные иониты и приближаются к полимеризационным сульфокислотным ионитам. Обменная емкость их (СОЕ^{Ca}) находится в пределах $2.5\text{--}4.0$ мг-экв./г.

Неудовлетворительные свойства (низкая механическая прочность, высокая набухаемость) полученных ранее сульфонафталиновых ионитов, в частности ионита КУ-5, объясняют разными причинами. В частности, авторы считают [252], что при поликонденсации формальдегид слишком быстро удаляется из сферы реакции и для получения ионитов повышенного качества следует проводить поликонденсацию сульфокислот нафталина с формальдегидом (35% формалин) под давлением 20 атм со ступенчатой подачей формальдегида в зону реакции.

Для получения ионита КУ-5М [55, стр. 66, 252] 64 вес. ч. нафталина и 72 вес. ч. 10%-го олеума после смешивания в реакторе прогревают в течение 6 час. при $105\text{--}110^\circ$. Температуру снижают до 95° ; в разбавленную водой (1.1 вес. ч.) смесь в два приема вносят 75 вес. ч. 40%-го формалина, после чего смесь прогревают в герметически закрытом реакторе при $96\text{--}99^\circ$ в течение 2—3 час. Процесс завершается в герметически закрытой камере поликонденсации. Далее ионит обрабатывают обычными способами. Согласно [252], ионит имеет следующие показатели: $\text{СОЕ}^{\text{Ca}} = 3.1$ мг-экв./г; $\text{ДОЕ}^{\text{Ca}} = 815$ мг-экв./л; набухаемость 3.2 мл/г; «окисляемость» отсутствует; механическая прочность хорошая. Предполагаемая структура сульфонафталинформальдегидного ионита, возможно, имеет вид



Авторы не указывают, насколько изменилась термическая устойчивость ионита КУ-5М по сравнению с ионитом КУ-5. Последний при нагревании в воде претерпевает значительную деструкцию, причем низкомолекулярные продукты распада, переходя в водную фазу, окрашивают ее в темно-бурый цвет и придают неприятный запах [254]. Деструкция наблюдается даже при нагревании до 110°, хотя потери обменной емкости в этих условиях невелики.

В дальнейшем ступенчатый способ подачи формальдегида в реакционную смесь нафталинсульфокислот (82.5 вес. % β-нафталинсульфокислоты, 9.4 вес. % α-нафталинсульфокислоты, 8.1 вес. % нафталиндисульфокислоты) 9.2 вес. % H₂SO₄ и 1.85 вес. % нафталина был использован в других работах [255].

Показано [256], что продукты поликонденсации с формальдегидом (в присутствии сильных минеральных кислот) таких реакционноспособных углеводородов, как нафталин и антрацен, представляют собой диарилметаны и многоядерные углеводородные смолы с метиленовыми связями. Использование сильных кислот, высокая температура и большая продолжительность реакции создают благоприятные условия для образования не содержащих кислорода смол.

Возможно, что при взаимодействии с формальдегидом углеводородов с конденсированными ароматическими ядрами на промежуточных стадиях процесса образования нерастворимых полимеров образуются эфирные связи *.

Предполагается, что в зависимости от условий синтеза ионитов в них могут содержаться в небольших количествах карбоксильные группы [55, стр. 68]. Полной уверенности в справедливости этого заключения не имеется, поскольку обменную емкость ионитов определяли в условиях, не позволяющих производить количественную оценку ионогенных групп. По данным потенциометрического титрования, сульфонафталинформальдегидный полимер КУ-5 являетсяmonoфункциональным ионитом [257].

Возможность синтеза сульфонафталиновых ионитов по методу гранульной поликонденсации [253, 258] является несомненным достижением.

К ионитам на основе сульфокислот нафталина, фенола и формальдегида относится, в частности, ионит дуолит С-10 (Chemical Process, США [70], обладающий обменной емкостью $E_{SO_3H} = 3.0 \text{ мг-экв./г}$ **).

Сульфокислоты полициклических углеводородов (антрацена, фенантрена и др.) для получения ионитов по методу поликонденсации с формальдегидом [259] применяются давно, но не

* Как это, например, показано у авторов [55, стр. 67].

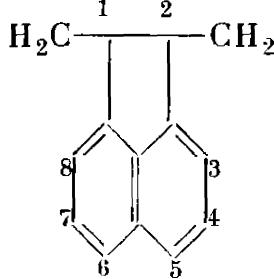
** Способ определения обменной емкости не указан.

нашли широкого распространения ввиду низкого качества получаемых ионитов. Опыты, проведенные в последние годы и направленные на расширение сырьевой базы для производства сульфо-кислотных ионитов, показали возможность использования для указанной цели дешевого коксохимического сырья — сырого антрацена [260]. Последний является высококипящей фракцией каменноугольного дегтя, состоящей в основном из трехядерных углеводородов. Авторы способа получения сульфоионитов из сырого антрацена [260] считают, что низкое качество ионитов обусловлено главным образом несоблюдением оптимальных условий сульфирования отдельных углеводородов, входящих в состав используемого для конденсации с формальдегидом сырого антрацена, а также скорости взаимодействия их с формальдегидом. Таким образом, конечные продукты содержат включения неполностью просульфированных компонентов, а также продуктов неполной поликонденсации, что приводит к ухудшению химической и механической стойкости ионитов.

Следует иметь в виду, что при сульфировании полициклических углеводородов серной кислотой получается сложная смесьmono- и дисульфокислот, из которой невозможно выделить отдельные соединения, даже если сульфирование проводится до низкой степени превращения. У антрацена и фенантрена вначале замещаются атомы водорода SO_3H -группами в положениях с повышенной электронной плотностью и лишь впоследствии происходит необратимая перегруппировка, в результате которой сульфогруппы занимают менее реакционноспособные положения [261]. Аналогичные явления наблюдаются при сульфировании производных антрацена и фенантрена.

Рекомендованный авторами [260] способ основан на ступенчатом сульфировании углеводородов (при температурах от 50 до 120°) и на ступенчатом проведении поликонденсации сульфокислот с формальдегидом (при температурах от 30 до 125°). Авторы считают, что термическая обработка ионита при 125° способствует миграции SO_3H -групп в более устойчивое по отношению к термическим воздействиям положение, например из α в β . По данным авторов [260], на основе продуктов поликонденсации антрацена с формальдегидом получен ионит с отличной химической стойкостью и термостойкостью до 170° . Обменная емкость ионита составляет: $\text{COE}^{\text{Ca}} = 2.4 \text{ мг-экв./г}$; $\text{COE}^{\text{NaOH}} = 3.2 \text{ мг-экв./г}$; $\text{DOE}^{\text{Ca}} = 650 \text{ мг-экв./л}$; удельный объем ионита 2.8 мл/г ; окисляемость фильтрата мг $\text{O}_2/\text{г}$ — 0.9. Различие в значениях обменной емкости по CaCl_2 и NaOH (COE^{Ca} и COE^{NaOH}) доказывает присутствие в ионите слабокислотных групп.

Из других углеводородов, выделяемых из каменноугольного дегтя при коксовании, для получения сульфоионитов представляет интерес аценафтен

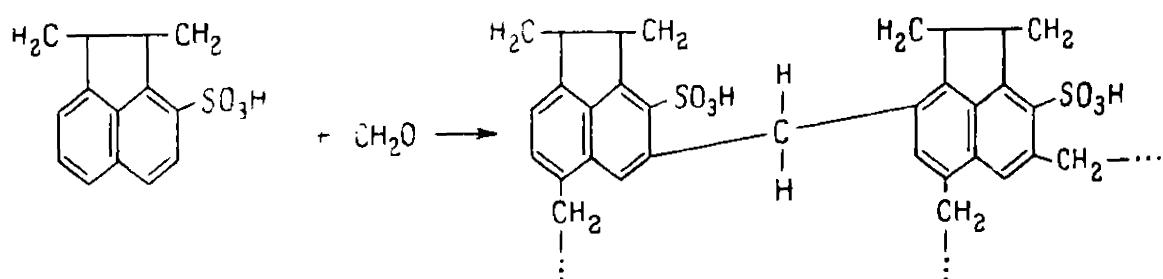


Последний, несмотря на его дешевизну и доступность, не находил до последнего времени достаточно широкого применения в промышленности, в том числе и для получения технически пригодных полимерных продуктов. В середине пятидесятых годов было предложено несколько путей использования аценафтина в производстве сульфокислотных ионитов, в том числе способ получения ионитов сульфированием продукта сополимеризации аценафтина с дивинилбензолом [262]. Однако для получения ионитов может быть использован также сам аценафтен (а не только продукты его дегидрирования) — путем сульфирования и последующей поликонденсации с формальдегидом [131, 263, 264].

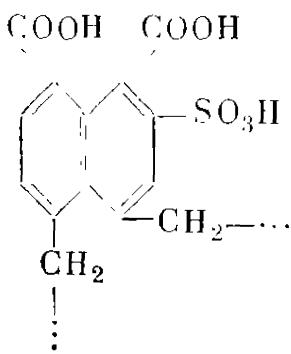
По предварительным данным было известно, что при сульфировании с помощью серной кислоты при 100° SO_3H -группа становится в положение 3, в то время как сульфирование хлорсульфоновой кислотой при 0° в инертном растворителе приводит к получению 5-сульфокислоты [263]. Поскольку было найдено, что свойства ионитов, полученных на основе 3- и 5-сульфокислот не различаются, в дальнейшем сульфирование проводили с помощью серной кислоты при 100° .

На разбавленную водой сульфомассу действовали водным раствором формальдегида по ступенчатому режиму при $50-80^{\circ}$ с последующим отверждением продукта при $100-120^{\circ}$. Ионит получил название КУ-6. При частичной замене сульфокислоты аценафтина *n*-фенолсульфокислотой получается ионит с более высокой механической прочностью (КУ-6Ф). Иониты КУ-6 и КУ-6Ф могут быть получены как по блочному, так и по гранульному способу.

Автор [263] предполагает, что SO_3H -группы в остатках аценафтина в основном содержатся в положении 3, и считает возможной следующую схему образования полимера:



Сульфирование аценафтена должно сопровождаться частичным окислением образующих боковую цепь метиленовых групп и возникновением карбоксильных групп в структуре полимера. Таким образом, в ионитах рассматриваемого типа должны содержаться звенья производных пери-нафтилкарбоновой кислоты



Автор [263] указывает, что в процессе поликонденсации, наряду с метиленовыми связями могут возникать также связи $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$. Присутствие карбоксильных групп в ионитах доказывается как результатами определения СОЕ по 0.1 н. растворам NaOH и CaCl_2 , так и кривыми потенциометрического титрования и данными элементарного анализа, если считать, что каждые 6 ароматических ядер в ионите содержат 6 SO_3H -и 2 COOH-групп. СОЕ NaOH ионита составляет 5.0 мг-экв./г и $\text{COE}^{\text{Ca}} = 3.4$ мг-экв./г.

Можно предполагать, что константы ионизации двух карбоксильных групп, содержащихся в элементарном звене ионитов типа КУ-6, должны различаться ввиду неравноценности их положения относительно SO_3H -группы, подобно тому как это наблюдалось для сульфофенольных ионитов на основе *o*-фенолсульфокислоты. Скорее всего происходит понижение pK у слабокислотной группы в положении 2.

Найдено [263], что в то время, как у сульфофенольных ионитов с повышением содержания сшивающего агента в реакционной смеси резко снижаются значения обменной емкости вследствие частичного замещения SO_3H -групп метиленовыми группами, у ионитов на основе аценафтена образование метиленовых мостиков не предшествует десульфирование ионитов, если при этом количество формальдегида не превышает 2 молей на 1 моль аценафтена. Предполагается [263], что после сульфирования сохраняются атомы водорода в положениях 5, 6, и 8, по которым может происходить конденсация с формальдегидом с образованием нерастворимого продукта.

По сравнению с сульфофенольным ионитом КУ-1 иониты на основе аценафтена обладают более высокой обменной емкостью (впрочем, не следует распространять это заключение на другие сульфофенольные иониты) и легче регенерируются. Авторы [131, 263] рекомендуют иониты КУ-6 и КУ-6Ф для использования при водоподготовке и в других случаях.

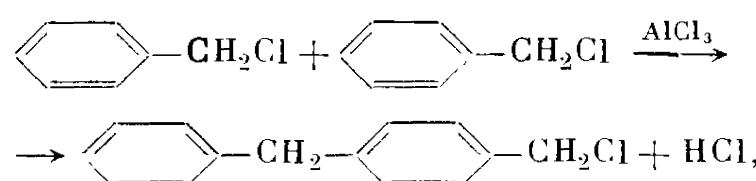
Дешевые и доступные многоядерные углеводороды (антрацен, аценафтен) могут быть использованы также для получения электроно-ионообменных материалов. Последние получают при окислительном сульфировании указанных углеводородов до или после поликонденсации их с формальдегидом [264]. Окислительное сульфирование проводят в условиях, способствующих образованию в продукте хиноидных структур, а именно проводят реакцию при высоких температурах, применяют в качестве сульфирующего агента олеум и в качестве катализатора — соли ртути. Нерастворимый продукт тщательно обрабатывают горячим раствором щелочи для удаления различных примесей, образующихся при поликонденсации и сульфировании.

Для получения электроно-ионообменных материалов можно также подвергать окислительному сульфированию уже готовые иониты на основе многоядерных углеводородов (например, ионит КУ-6Г). Полученные материалы имеют СОЕ и ДОЕ по CaCl_2 2.8 мг-экв./г и 750 мг-экв./л, а по O_2 — 8.5 мг-экв./г и 2700 мг-экв./л.

Электроно-ионообменные материалы рассматриваемого типа отличаются от материалов аналогичного назначения, получаемых сульфированием продуктов конденсации гидрохинона и формальдегида, более высокой редокс-емкостью. Для получения нерастворимых гидрохинонформальдегидных полимеров требуется введение в реакционную смесь значительного количества фенола, не принимающего участия в реакциях окисления-восстановления. Кроме того, гидрохинон и его производные дефицитны и дороги.

Полимерные углеводороды, способные при сульфировании к образованию ионообменных сорбентов, можно получать поликонденсацией одного или нескольких полигалоидных алифатических соединений (предпочтительно $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) с ароматическими или гидроароматическими углеводородами (бензол, толуол и др.) или некоторыми их производными и (или) аралкильными соединениями в присутствии одного или нескольких катализаторов типа Фриделя—Крафтса [265, 266, 267]. Структура образующихся полимеров, неплавких и нерастворимых в большинстве органических растворителей, и их сульфопроизводных до настоящего времени неизвестна. По-видимому, здесь происходит образование частично сшитых продуктов.

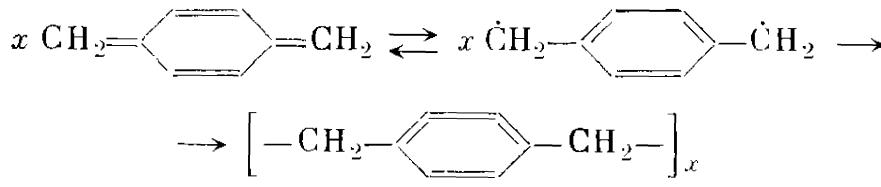
Подобного же рода полимеры (так называемые полибензилы) получают, например, из бензилхлорида гомополиконденсацией его в присутствии AlCl_3 или SnCl_4 [267, 268]. По всей вероятности, вначале происходит реакция



а затем — поликонденсация и образование нерастворимого полимера [269, стр. 75]. Сульфирование полимеров проводится, например, следующим образом [267]: к 10 г нерастворимого и неплавкого продукта поликонденсации добавляют по каплям при комнатной температуре 60 мл 30%-го олеума, после выдержки реакционной смеси при 60° в течение 6 час. ее охлаждают, переносят в воду, после чего следуют обычные операции обработки полученного ионита.

Заслуживают особого внимания пока еще немногочисленные опыты сульфирования полиариленов (поли-*n*-ксилилена) для получения ионитов с повышенной термической и химической устойчивостью [270, 271].

Поли-*n*-ксилилен получают главным образом пиролитическим дегидрированием *n*-ксиолола при 1000° [270, 272, 273]. Образующееся промежуточное соединение, *n*-ксилилен, устойчиво при —78°. При повышении температуры он полимеризуется с образованием поли-*n*-ксилилена



Поли-*n*-ксилилен не размягчается при 300°, и на него не действуют органические растворители при температуре ниже 150° [270].

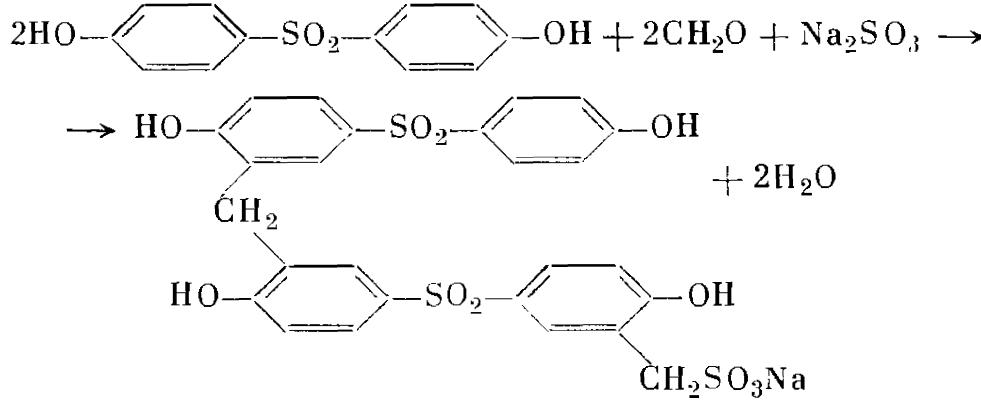
Сульфировать поли-*n*-ксилилен можно 98%-й H₂SO₄. При 100° набухание полимера в серной кислоте не происходит и сульфирование проводят в присутствии сульфата серебра (1%) или с помощью хлорсульфоновой кислоты при комнатной температуре [270]. По другому варианту [271] на поли-*n*-ксилилен действуют при комнатной температуре в течение 24 час. пятнадцатым по весу количеством олеума (28 вес.% SO₃). В процессе сульфирования полимер темнеет и набухает, но не переходит в раствор. Содержимое реакционной колбы выливают в большое количество льда, после чего продукт отделяют фильтрованием и подвергают затем обычной обработке. По данным анализа, продукт содержит одну SO₃H-группу на ароматическое ядро; вычисленное для C₈H₈O₃S содержание Q_s составляет 17.3 вес.%, найденное — 19.6 вес.%.

11.6. СУЛЬФОКИСЛОТНЫЕ ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ДРУГИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ ИОНИТЫ

Иониты на основе сульфокислот диарилсульфонов и диарилоксидов или на основе продуктов поликонденсации диарилсульфонов и диарилоксидов с формальдегидом

К ионитам этой группы относятся важнейшие из поликонденсационных сульфокислотных ионитов — фенолформальдегидные сульфоиониты, подробно описанные в первых трех разделах гл. II. Ниже приводятся сведения о немногочисленных опытах по поликонденсации с формальдегидом диарилсульфонов и диарилоксидов и некоторых других соединений с последующим сульфированием полученных продуктов. Кроме того, возможна поликонденсация с формальдегидом сульфокислот указанных выше соединений.

Известно, что 4,4'-диоксидифенилсульфон способен при поликонденсации с формальдегидом образовывать смелообразные продукты. Если реакцию проводят в присутствии сульфита натрия, то в первой стадии реакции образуется растворимый продукт, содержащий сульфометильные группы. Дальнейшее нагревание последнего приводит к нерастворимой ионообменной смоле [274—277]. Реакция образования промежуточного продукта представлена ниже:



4,4'-Диоксидифенилсульфон обладает некоторыми особенностями по сравнению с одноатомными фенолами, к числу которых относится повышенная степень ионизации гидроксильных групп (в результате влияния $>\text{SO}_2$ -группы) [2, стр. 339; 277] и более высокая химическая устойчивость [82, 277], что дает основания предусмотреть некоторые отличия в свойствах сульфоионитов на основе диоксидифенилсульфонов по сравнению с сульфофенольными ионитами.

Было найдено, что для получения метиленсульфокислотного ионита на основе 4,4'-диоксицифенилсульфона с большей обмен-

ной емкостью и при невысоком расходе формальдегида целесообразно проводить трехступенчатую конденсацию с сульфитом натрия и формальдегидом [277]. Так, 4,4'-диоксидифенилсульфон, формальдегид и сульфит натрия, взятые при молярном отношении 1 : 0.5 : 0.1, нагревают в автоклаве при 120° в течение 4 час., затем, после охлаждения и дополнительного прибавления формальдегида (1 моль) и Na_2SO_3 (0.9 моля), нагревают 7 час. при 140° и в заключение после прибавления еще 2 молей формальдегида — еще 7 час. при той же температуре. Расход формальдегида при таком способе проведения конденсации составляет около 0.4 от указанного в патенте [275].

Автор [277] указывает, что обменная емкость ионита, определенная для Na -формы с помощью растворов солей кальция, никеля и хрома в динамических условиях составляет 2.00 мг-экв./г, в то время как определенная в статистических условиях обменная емкость — всего лишь 1.44 мг-экв./г. Не возникает сомнений, что последняя цифра занижена по сравнению со значением обменной емкости, отвечающей содержанию SO_3H -групп (см. гл. III).

Известно также применение 4,4'-диоксидифенилсульфона, одного и в смеси с фенолом, для получения ионитов с SO_3H -группой в ароматическом ядре [278]. Сульфированию можно подвергать как исходный сульфон, так и продукт его поликонденсации с формальдегидом. Этот путь получения сульфоионитов заслуживает дальнейшего изучения, так как в настоящее время он еще не оценен должным образом.

При изыскании новых мономеров для получения сорбентов с повышенной термической, химической и радиационной устойчивостью была обстоятельно изучена возможность использования для указанной цели сравнительно недорогого и доступного дифенилоксида [279], инертные (не содержащие ионогенных групп) полимеры на основе которого отличаются повышенной химической устойчивостью.

Изучены способы введения сульфогрупп в исходный мономер, в промежуточный продукт первой стадии поликонденсации дифенилоксида с формальдегидом и в нерастворимый продукт поликонденсации этих мономеров. Лучшие результаты были достигнуты в последнем случае, что представляет интерес, поскольку для получения сульфофенольных ионитов нерастворимые фенол-формальдегидные полимеры почти совершенно не применяются. Такой способ является основным при получении сульфостирольных ионитов, причем трехмерные сополимеры стирола и дивинилбензола предварительно подвергают набуханию и сульфирование проводят в условиях, позволяющих свести к минимуму процессы окислительной деструкции ионитов. Именно по такому пути пошли авторы [279] при получении поликонденсационных ионитов.

Для устранения внутренних напряжений и улучшения свойств ионита полимер подвергали набуханию, причем лучшие результаты были достигнуты при использовании дихлорэтана. Для сульфирования применяли сравнительно мягко действующий реагент — концентрированную серную кислоту, причем в различных опытах при постоянном времени реакции (6 час.) варировали температуру сульфирования в пределах от 20 до 110°. При температуре сульфирования 90° обменная емкость и содержание серы в ионите достигают 4.7 мг-экв./г и 15.62 вес.%; небольшое несоответствие между обоими значениями, вероятно, объясняется не так содержанием в составе ионита «неактивной» серы, как недостатками применявшегося способа определения «равновесной» обменной емкости. При более высокой температуре сульфирования эти величины снижаются.

С повышением обменной емкости ионитов увеличивается их набухаемость в воде. Дальнейшее же повышение набухаемости при одновременном уменьшении числа SO₃H-групп в ионите является результатом термоокислительной деструкции, что доказывается также увеличением содержания кислорода в ионитах от 33.94 до 45.99 вес.% при одновременном уменьшении количества серы от 15.62 вес.% до 9.50 вес.%. При 90° с увеличением продолжительности сульфирования от 2 до 12 час. обменная емкость и набухаемость ионитов возрастает, после чего сохраняется на одном и том же уровне.

Значительное ускорение реакции может быть достигнуто при использовании катализатора — сульфата серебра, однако при этом происходит окисление ионита, о чем можно судить по появлению в структуре полимера слабокислотных групп. Появление карбоксильных групп в ионите наблюдается также тогда, когда вместо серной кислоты в качестве сульфирующих агентов применяется олеум или хлорсульфоновая кислота.

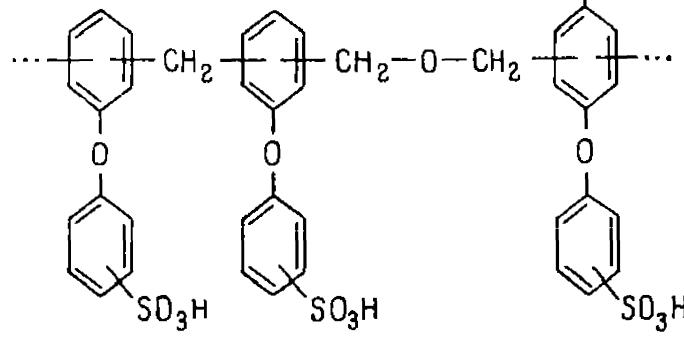
Принятый оптимальный режим получения дифенилоксид-формальдегидного ионита, получившего название анкалит КТ-3, заключается в следующем: молярное соотношение дифенилоксид/формальдегид/серная кислота — 1.0 : 1.6 : 1.3; температура формонденсации ~50°; продолжительность отверждения при 70° 20 час., а затем при 110° — 35 час., набухание полимера в дихлорэтане 2 часа; сульфирование концентрированной серной кислотой в течение 6 час. при 90°.

При изучении строения продуктов поликонденсации с применением химических и физических методов исследования было показано, что при невысоких температурах и низких концентрациях кислоты в качестве промежуточных продуктов образуются главным образом полиацетали и полиэфиры, в то время как в более жестких условиях — преимущественно метилольные производные, которые превращаются далее в соединения типа диарилметана. По результатам элементарного и функционального анализа и

данным ИК-спектроскопии, продукт поликонденсации дифенилоксида и формальдегида, а также ионит на его основе содержит сульфоэфирные группы. Следует отметить, что определение сульфоэфирных групп в нерастворимых полимерах является довольно сложной задачей, в особенности если наряду с ними можно ожидать возникновения в структуре ионита сульфоновых групп (раздел I.3).

Ионит анкалит КТ-3 по результатам определения обменной емкости и кривым потенциометрического титрования является монофункциональным сильноислотным ($pK=2.1$) ионитом. Набухаемость образцов колеблется в пределах 2.5–8.0 мл/г. Анкалит КТ-3 обладает более высокой термостойкостью на воздухе и в воде; его химическая стойкость выше, чем у сульфофенольного ионита КУ-1, и приближается к стойкости сульфоуглеводородного ионита КУ-2. По радиационной устойчивости анкалит КТ-3 пре-восходит КУ-1.

Предполагаемая структура ионита анкалита КТ-3 следующая:



Как указывает автор [279], фенильные ядра молекулы дифенилоксида расположены не в одной плоскости и неравноценны. Предполагается, что, используя неравноценность ароматических ядер дифенилоксида, можно провести его поликонденсацию с формальдегидом за счет более реакционноспособных ядер в сравнительно мягких условиях, а менее активные ядра в дальнейшем подвергаются сульфированию.

Полимеры представленного на вышеприведенной схеме типа, содержащие ароматические циклы в цепи, должны обладать более высокой термостойкостью, чем полимеры с алифатической полистирольной цепью. Мы не располагаем дополнительными данными, позволяющими судить, в какой степени соответствует действительной предложенная авторами структура анкалита КТ-3 и насколько справедливы аргументы автора, высказанные в пользу этой структуры. Следует отметить, что обменная емкость ионита СОЕ (даже «равновесная») имеет более высокое значение (4.6 мг-экв./г), чем теоретическая обменная емкость, вычисленная по отношению к звену $[-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}]$ — 3.83 мг-экв./г или $[-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}]$ — 3.43 мг-экв./г.

Введением в реакционную смесь вспенивателя, телогена и иными способами был получен ионит макропористой структуры анкалита КТ-ЗП с повышенной катализической активностью.

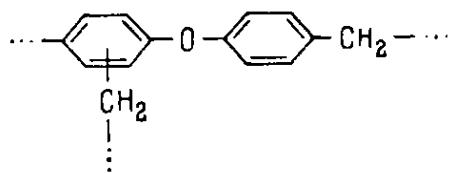
Термическая обработка монофункционального ионита анкалита КТ-З при 150—280° превращает последний в полифункциональный ионит, содержащий наряду с SO₃H-группами COOH-группы (анкалит КТ-ЗК).

При повышении температуры до 250° обменная емкость ионита СОЕ снижается от 4.6 до 2.4 мг-экв./г, а набухаемость — до 2.2 мл/г; значение СОЕ по слабокислотным группам составляет 1.8 мг-экв./г; в ионите присутствует «неактивная» сера в количестве 4.2—4.4 вес.%; она, очевидно, входит в состав сульфоновых групп. Иониту анкалита КТ-ЗК присущи улучшенные по сравнению с ионитами КТ-З избирательные свойства.

Автор [279] указывает, что проведенная работа позволяет сделать вывод о широких возможностях получения на основе дифенилоксида (и, по всей вероятности, также на основе дифенилметана, дифенилсульфона, дифенила, дифенилсульфида, дифениламина и т. п.) различных катионо- и анионообменных сорбентов.

В последние годы было предложено использовать простые ароматические полиэфиры (полифениленоксиды) для получения термостойких ионообменных материалов, пригодных для изготовления мембран.

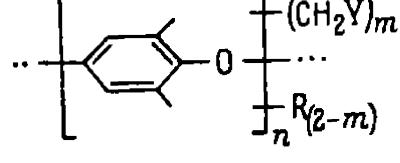
При оценке термической устойчивости ионитов большое значение имеет устойчивость полимерной матрицы. Полифениленоксиды принадлежат к числу очень термостойких гетероцепенных соединений [284, стр. 121]. Укажем на термореактивный продукт поликонденсации дифенилоксида с формальдегидом, так называемый дорил, которому приписывают формулу



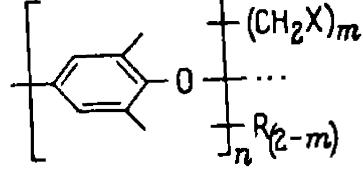
По термостойкости дорил превосходит силиконы. Предложенная структура полимера, согласно которой оба ароматических кольца в результате реакции с формальдегидом принимают участие в построении гетероцепи, значительно отличается от приведенной ранее гипотетической структуры ионита анкалита КТ-З (стр. 253), по которой лишь одно из ароматических ядер дифенилоксида вступает в реакцию с формальдегидом. Имеются основания полагать, что в качестве матричного материала для получения высоко термостойких ионитов дорил мог бы представлять наиболее пригодный продукт.

Иониты можно получать сульфированием поли-(2,6-диметил-

фенилен-1,4-оксида) [280] с помощью хлорсульфоновой кислоты при кипячении в течение 17 час. в среде хлороформа. После отделения хлороформенного слоя остаток промывают водой и из раствора в изопропане отливают пленки, которые могут служить ионитовыми мембранными; обменная емкость их 2.17 мг-экв./г. В общем виде запатентован также [282, 283] полифениленовый эфир, имеющий структурную формулу



где $n \geq 100$, $m = 0.01 - 2$, y — кислотный заместитель, имеющий способный к диссоциации ион H (например, COOH , SO_3H или PO_3H), а R — H , галоген или алкил, галогеналкил, алкоокси- или галогеналкоксирадикал и метод получения вышеприведенного эфира путем реакции полифенилового эфира



где m , n и R указаны выше; X — галоген с соединением типа MZ , где M — щелочной металл, а Z — кислотная группа (например $-\text{CN}$, $-\text{SH}$, $>\text{SO}_3$). В соединении MZ Z может быть донором кислотной группы, например, типа $-\text{CR}''$ (COOR')₂, где R' — одновалентный алкил, а R'' — то же, что и R' или H , но при последующем гидролизе продукта дающий кислотную группу. При получении сульфокислотных ионитов $\text{Y}=\text{SO}_3\text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$ или Br , $\text{MZ} = \text{Na}_2\text{SO}_3$ или K_2SO_3 .

При введении ионогенных групп устойчивость макромолекул полимеров в целом понижается [40]. Термостойкость ионитов в первую очередь определяется как отношением к нагреванию ионогенных групп, так и устойчивостью их связи с атомами углерода главной или боковых цепей полимера. В свою очередь устойчивость этой связи зависит и от химического характера и структуры открытой или замкнутой цепи, звеньев, к которым присоединены ионогенные группы, и от природы и положения в структурном звене других заместителей.

Ионообменные полимеры на основе полиариленхинонов

Ранее (раздел II.1) была показана трудность получения редокс-полимеров с хорошими кинетическими характеристиками. Введение в структуру полимеров сульфогрупп, т. е. создание электроно-

ионообменных сорбентов, хотя и повышает скорость окислительно-восстановительных процессов, но может вызывать понижение химической устойчивости первых. Как было установлено в последние годы, ценными электроноионообменными свойствами обладают полисульфофениленхиноны, полученные взаимодействием *n*-бензохинона с бис-диазотированным дисульфозамещенным бензидином при комнатной температуре [285, 286].

Полимеры, не содержащие сульфогрупп, обладают магнитными, электронообменными и катализическими свойствами. Как и предполагали авторы, полимеры, содержащие в цепи π -сопряжения электронообменные и ионообменные группы, отличались такими важными свойствами, как повышенная термостойкость, стойкость к действию растворителей и радиационная стойкость. Было найдено, что содержание азогрупп в полифениленовых цепях резко снижается при введении в ароматические ядра катионогенных групп (COOH или SO_3H). Результаты элементарного анализа полисульфофениленхинонов, полученных при молярном соотношении хинона и бис-диазосоединения 1 : 3 и 1 : 4 (полимеры I и II), показывают на почти полное выделение азота (0.55—0.75 вес. %), причем оставшийся азот присутствует в конечных продуктах в виде азогруппировок [282, 287]. Содержание серы в продуктах составляет в среднем 15.49 вес. % (полимер I) и 16.33 вес. % (полимер II).

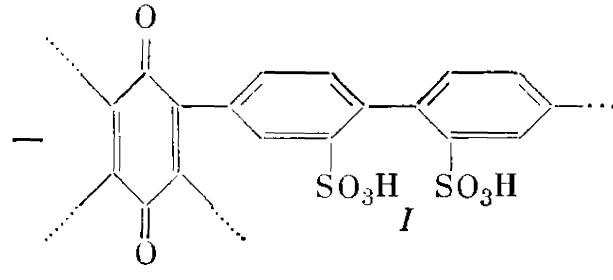
При учете кислорода, вычисленного в соответствии с содержанием серы в сульфогруппах, в хинонных группах полимеров I и II содержание кислорода 7.2 и 5.7 вес. %. Электронообменную емкость полимеров ЭОЕ определяли с помощью раствора KI в 25 %-й HCl. Ионообменную емкость ИОЕ определяли обратным титрованием избытка щелочи после двухсуточного контакта ее с образцами. Полученные значения ИОЕ составляли для полимеров I и II 4.25 и 3.81 мг-экв./г. Значения ЭОЕ составляли для тех же полимеров 2.1 и 1.2 мг-экв./г. Вычисленные по значениям ИОЕ и ЭОЕ содержания серы, принадлежащей SO_3H -группам, составляют 13.6 и 12.29 вес. %; содержание хинонного кислорода 4.3 и 1.30 вес. %. Чем вызваны меньшие значения Q_s и Q_o , найденных из величин ИОЕ и ЭОЕ по сравнению с соответствующими значениями по данным элементарного анализа — остается неясным также и авторам [285].

Авторы не приводят кривых потенциометрического титрования, из которых можно было бы заключить, что полученные иониты не содержат слабокислотных групп и применяющийся метод определения ИОЕ может быть рекомендован для количественного определения ионогенных групп. Остается также пока неясным вопрос о содержании в ионитах неактивной серы. Кроме того, вызывают опасения (с точки зрения возможности широкого использования рассматриваемых полимеров) низкие значения ЭОЕ, которые, может быть, свидетельствуют о малой скорости

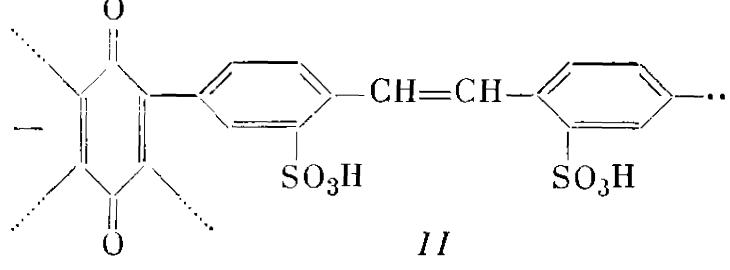
электронного обмена, что, как известно, является главным недостатком большинства редокс-полимеров.

Полученные электроноионообменные материалы оказались устойчивыми к термоокислительной деструкции до 300°, причем в аргоне деструкция не наблюдалась при нагревании до 600°.

В другой работе [286] сообщается об исследовании свойств группы полиариленхинонов. Синтезированы различные, растворимые и нерастворимые, полиариленхиноны с линейной, разветвленной и сетчатой структурой. Предложены [286] следующие структуры двух нерастворимых электроноионообменных полимеров, полученных из бензидин-дисульфо-2,2'-кислоты



и стильбен-дисульфо-2,2'-кислоты



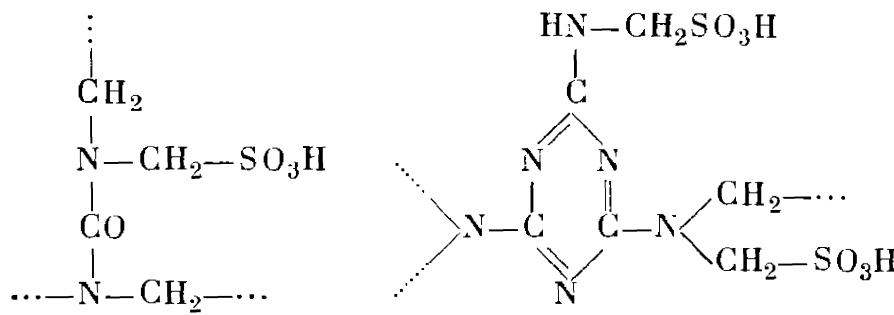
У восстановленных в гидрохинонную форму сульфозамещенных полимеров определены окислительно-восстановительные потенциалы по методу потенциометрического титрования. Найдено, что для сульфозамещенных полифениленхинонов наблюдается — по сравнению с *n*-бензохиноном — повышение нормальных потенциалов, что авторы [286] объясняют смещением электронной плотности к электроноакцепторной сульфогруппе, находящейся в цепи сопряжения с хинонной группой. Низкая величина нормального потенциала для полимеров (II) по сравнению с нормальным потенциалом для полимеров (I), по предположениям авторов, зависит от присутствия в цепи макромолекулы электроноодонорных $[-\text{CH}=\text{CH}-]$ -групп, которые могут компенсировать электроноакцепторные свойства SO_3H -групп.

Было найдено, что ЭОЕ полиариленхинонов ниже теоретических значений, причем разница возрастает при переходе от набухающих сульфополимеров к полимерам, не имеющим сульфогрупп. По данным авторов [286], изменение соотношения *n*-бензохинона и диамина в пределах 1 : 1 до 1 : 4 не вызывает заметного изменения ионообменной емкости полимеров, которая для боль-

шинства образцов составляет 3.3—4.0 мг-экв./г. Имеются основания предполагать, что способ определения ИОЕ, применявшийся авторами, все же не является безупречным.

II. 7. СУЛЬФОКИСЛОТНЫЕ ИОНİТЫ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Сульфокислотные иониты могут быть получены по реакции между: альдегидами (формальдегидом или его гомологами, бензальдегидом, фурфуролом), растворимыми солями сернистой кислоты и щелочных металлов (например, Na_2SO_3), мочевиной или аминазинами (меламином или его производными) [288—291]. Структура ионитов может быть представлена следующим образом [2, стр. 347]:

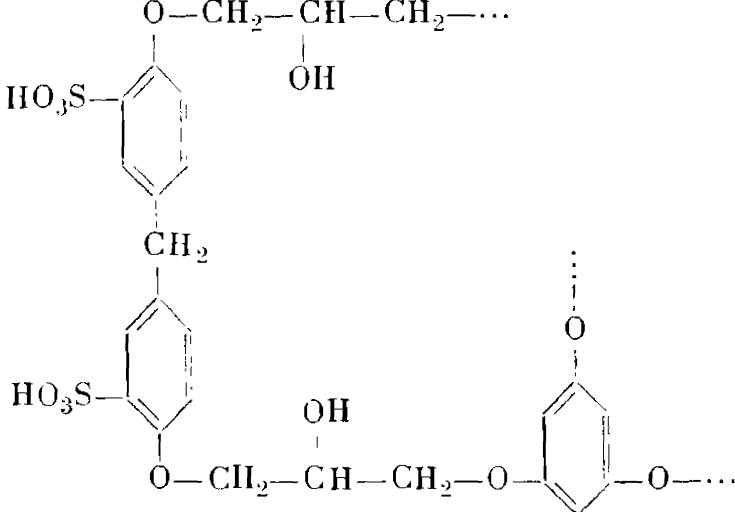


! Так, например, ионообменный сорбент может быть получен при взаимодействии формальдегида с Na_2SO_3 или NaHSO_3 (0.1—0.4 моля на 1 моль CH_2O), мочевиной или меламином. При 60—105° реакционная смесь превращается в гель, который нагревают далее для повышения его механической прочности. Соотношение между формальдегидом и мочевиной (или меламином) зависит от числа реактивных NH_2 -групп (обычно берется 1—1.5 моля CH_2O в расчете на одну NH_2 -группу). Значение pH во время реакции между формальдегидом и мочевиной в присутствии бисульфита натрия поддерживают между 4 и 8.

Катионообменные сорбенты можно получить сульфированием эпоксидных смол [292, 293]. Например, сульфогруппы вводят в ароматические ядра смол, полученных из эпихлоргидрина и смеси двухатомного фенола дифенилолпропана, резорцина и фенола, содержащего 3 и более OH-групп, например бис-(2, 4-диоксифенил)-ди-метилметана. Содержание последнего в смеси фенолов составляет не менее 95 вес. %, и он является сшивющим агентом.

Измельченную твердую смолу сульфируют с помощью концентрированной серной кислоты при 100° в течение 8 час., обменная емкость полученного ионита составляет 5.3 мг-экв./г [292].

Ниже представлена возможная структура сульфоэпоксидного ионита [2, стр. 348]:



Из других гетероцепных полимеров, на основе которых могут быть получены сульфокислотные ионитовые мембранны, следует назвать поликарбонаты [294, 295].

По данным патента [294], отлитую из смешанного растворителя поликарбонатную пленку сульфируют серной кислотой путем последовательного внесения пленки в растворы кислоты увеличивающейся концентрации (от 20 до 95%). Мембрана характеризуется числом переноса катионов 0.9 (в 0.01—0.1 н. KCl при 25°).

По патенту [295], поликарбонатсульфокислоту нагревают с параформальдегидом в диоксане. Указанные компоненты берут в весовом соотношении 50 : 100 : 5. Исходная поликарбонатсульфокислота содержит от 2.8 до 3.8 вес. % серы. Смесь нагревают при 80° в продолжение 1.5 часа и затем после нанесения вязкого раствора на стеклянную поверхность и удаления растворителя — при той же температуре еще в течение 4 час. Поверхностное электросопротивление мембранны 7.0 ом·см⁻².

Л и т е р а т у р а

1. H. Wassenegger, K. Jaeger (I. G. Farbenindustrie), пат. США 2204539, 1940; C. A., 1940, 7049.
2. T. J. Rabe k. Teoretyczne podstawy syntezy polielektrolitow wymieniaczy jonowych. PWN, Warszawa, 1960.
3. I. G. Farbenindustrie A. G., англ. пат. 489437, 1939, C. A., 1939, 10.
4. T. Kuwada, A. Misono, S. Yoshikawa, J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sec., 55, 625, 1952.
5. T. J. Rabe k, J. Lindeman, E. Buntner (Institut Tworzyw Sztucznych), польск. пат. 37010, 1954; РЖХ, 1959, 25519П.
6. S. Ki yohara, T. Ashida, японск. пат. 4547'56; РЖХ, 1959, 40770П.
7. F. Polak, E. Bortel, Przem. Chem., 36, 660, 1957.
8. F. Polak, E. Bortel, Przem. Chem., 37, 651, 1958.
9. F. Polak, E. Bortel, Przem. Chem., 38, 427, 1959.
10. F. Polak, E. Bortel, Przem. Chem., 39, 446, 1960.
11. E. Bortel, Zesz. Nauk. Uniw. Jag., Pr. Chem., 6, 55, 1961.
12. Е. Б. Тростянская. В сб.: Ионный обмен и его применение, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 41.

13. А. О. Якубович, J. Chem. Soc., 1960, 4820.
14. Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов. Под ред. М. Кухарского, Я. Мальчевского и Т. Рабека. Пер. с польск. Изд. «Химия», М., 1965.
15. С. А. Вознесенский, Н. Т. Романченко, И. Ф. Попов, А. Б. Пашков, И. В. Быков, Н. М. Крылов, К. М. Смирнов, Авт. свид. СССР 114913, 1958, РЖХ, 1960, 3706П (Бюлл. изобр., № 9, 1958).
16. Препартивная органическая химия. Пер. с польск. под ред. Н. С. Вульфсона. Госхимиздат, М., 1959.
17. W. Friedrich, M. Morgner (VEB Farbenfabrik Wolfen), пат. ГДР 20911, 1961; РЖХ, 1962, 22П429.
18. Р. Куини, Р. Майерс. Ионообменные смолы. Пер. с англ. под ред. Г. С. Петрова. ИЛ, М., 1952.
19. F. Kuwada, A. Misono, S. Yoshikawa, J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect., 55, 550, 1952.
20. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина. В сб.: Теория и практика применения ионообменных материалов, Изд. АН СССР, М., 1945, стр. 35.
21. R. Oda, H. Shimizu (Dai Nippon Vitamin Drug Manufg, Co), японск. пат. 4366'51; С. А., 1953, 2401.
22. J. Obergmiller, Ber., 40, 3623, 1907.
23. И. Э. Апельцин, В. А. Клячко, Ю. Ю. Лурье, А. С. Смирнов. Иониты и их применение. Стандартгиз, М., 1949.
24. Ч. Сьютер. Химия органических соединений серы. Ч. 2. Ароматические сульфокислоты. Пер. с англ. под ред. Н. Н. Мельникова. ИЛ, М., 1951.
25. А. С. Смирнов. Автореф. канд. дисс. Инст. Водгео, М., 1945; Ю. Ю. Лурье, Зав. лаб., 13, 532, 1947.
26. В. А. Клячко, А. А. Кастальский. Очистка воды для промышленного водоснабжения. Стройиздат, М., 1950.
27. В. П. Мелешко. Тр. Воронежск. гос. унив., т. 23, 1952, стр. 111.
28. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. В сб.: Исследования в области ионообменной хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 101.
29. M. Dima, J. Scondac, J. Petragiu, Studii și cercet. științ. Chimie Jași, 11, 351, 1960.
30. В. П. Мелешко. Тр. хим. и физ.-мат. факультетов Воронежск. гос. унив., т. 42, вып. 2, 1956, стр. 67.
31. S. Kiyoohara, T. Ashida, японск. пат. 4548'56; РЖХ, 1959, 40770П.
32. J. Jurkiewicz, Prace badawcze głown Inst. Gorn. Komunikat., 75, 1950; F. Polak, E. Bortel, Zesz. Nauk. Uniw. Jag., Pr. chem., 6, 77, 1961.
33. Měniče Jontů. Jeich Vlastnosti a použití. Praha, 1954.
34. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина. В сб.: Исследования в области хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 103.
35. Н. Н. Ворожцов. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. Госхимиздат, М., 1955.
36. И. С. Иоффе. Сульфирование органических веществ. Изд. Военно-морской мед. акад., Л., 1944.
37. S. Seto, K. Ozaki, J. Chem. Soc. Japan, 56, 815, 1953; С. А., 1954, 13273.
38. M. Pedinelli, F. Bovellacci, Chim. e. Ind. (Milano), 32, 110, 1950.
39. H. Stach, Ang. Chem., 63, 263, 1951.
40. Н. Г. Полянский. Автореф. докт. дисс. ЛГУ, 1969.

41. А. Альберт, Е. Сережент. Константы ионизации кислот и оснований. Пер. с англ., Изд. «Химия», М.—Л., 1964.
42. Н. Г. Полянский. Химия и хим. технология, № 2, 276, 1960.
43. W. C. Baumann, G. B. Heusted (The Dow Chemical Co.), канад. пат. 495692, 1953; РЖХ, 1955, 22557П.
44. H. Wassenegger, R. Grießbach (J. G. Farbenindustrie A. G.), пат. США 2195196, 1940; С. А., 1940, 5206.
45. Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Елькин. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Изд. «Наука», М.—Л., 1969.
46. А. Б. Пашков, Пластические массы, № 12, 3, 1967.
47. W. C. Baumann (Dow Chemical Co.), пат. США 2466675, 1949; С. А., 1949, 5517.
48. W. C. Baumann (Dow Chemical Co.), канад. пат. 495693, 1953; РЖХ, 1956, 2324П.
49. T. R. E. Kressmann, J. A. Kitchenier, J. Chem. Soc. (London), 1949, 1190—1201.
50. S. A. Etat (Phillips et Pain.), франц. пат. 950990, 1947.
51. G. J. Morallie, J. rech. centre nat. rech. sci. Lab. Bellevue (Paris), № 26, 265, 1954.
52. E. L. Holmes, L. E. Holmes (Permutt Co, Ltd), 588380, 1947, С. А., 1948, 4207.
53. K. Furushiro, J. Org. Synth. Chem. Jap., 7, 21, 1949; С. А., 1950, 4605.
54. G. Naumann, C. Weltin (VEB Farbenfabrik Wolfen), пат. ФРГ 963905, 1957; РЖХ, 1958, 75765П.
55. Ф. Т. Шостак, Ю. В. Горохолицкий. Ионообменные смолы. I. Синтез. Изд. УФАН СССР, Свердловск, 1960.
56. W. Ikuia (Mitsubishi Chemical Industries Co.), японск. пат. 3612'52; С. А., 1953, 8290.
57. R. Drbohlav, V. Vanesek, чехосл. пат. 106917, 1963; РЖХ, 1964, 17C385П.
58. Ф. Т. Шостак, В. С. Титов, С. Б. Быховский, А. А. Гринберг, М. В. Виттих, В. П. Щербаков, И. В. Симборский, А. Б. Пашков, авт. свид. СССР 116075, 1958 (Бюлл. изобр., № 11, 1958).
59. T. J. Rabek, J. Lindeman, E. Buntner (Institut Tworzyc Pztucznych),польск. пат. 37011, 1954, РЖХ 1959, 25519П.
60. H. Passing, D. Delfs (Farbenfabriken Bayer), пат. ФРГ 885161, 1953; Chem. Zentr., 1955, 5913.
61. Е. И. Казанцев, В. М. Виноградов, Ю. А. Макеев, Н. В. Сапогов, Л. И. Трофимова. В сб.: Синтез и свойства ионообменных материалов, изд. «Наука», М., 1968, стр. 102.
62. К. Курияма, Т. Ямомото, японск. пат. 6147'57; РЖХ, 1961, 8П297.
63. H. Wallman (American Cyanamid Co), пат. США 2652386, 1953; РЖХ, 1955, 4760П.
64. Ф. Т. Шостак, М. В. Виттих, И. В. Симборский, ЖПХ, 32, 1238, 1959.
65. А. Б. Даванков, Е. В. Замбровская, С. Е. Борзенкова, Химия и хим. технология, № 2, 369, 1958.
66. А. Н. Таланов, И. В. Симборский, А. Н. Горбенко. В сб.: Химически-активные полимеры и их применение, изд. «Химия», Л., 1969, стр. 67.
67. М. И. Вивденко, К. Н. Шабалин. В сб.: Химически-активные полимеры и их применение, изд. «Химия», Л., 1969, стр. 71.
68. К. М. Салладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов. Ионообменные высокомолекулярные соединения. Госхимиздат, М., 1960.
69. М. А. Слободник, Хим. пром., № 9, 6, 1950.

70. Зарубежные промышленные полимерные материалы и их компоненты. Толковый словарь-справочник. Изд. АН СССР, М., 1963.
71. А. А. Васильев, ЖПХ, 30, 1022, 1957.
72. А. А. Васильев, В. А. Орестова, Н. А. Николаева, ЖПХ, 37, 2650, 1959.
73. W. C. Baumap, Ind. Eng. Chem., 38, 46, 1946.
74. Ф. Гельферих. Иониты. Пер. с нем. под ред. С. М. Черноброва. ИЛ, М., 1962.
75. A. de Cat, Ind. chim. Belge, 21, 457, 1956. [Пер.: Химия и технол. полимеров, № 3, 106, 1957].
76. К. Д. Неницеску. Органическая химия. Т. 2. Пер. с рум. под ред. М. И. Кабачника. ИЛ, М., 1963.
77. Э. Е. Джильберт. Сульфирование органических соединений. Пер. с англ. под ред. А. И. Гершеновича. Изд. «Химия», М., 1969.
78. G. J. Mogalli, J. rech. centre nat. rech. sci. Lab. Bellevue (Paris), № 26, 277, 1954.
79. D. A. Ișacescu, S. Răucescu, G. Furnică, Acad. R. P. R., Studii și cercet. de chimie, 5, 355, 1957.
80. D. A. Ișacescu, S. Răucescu, G. Furnică, Acad. R. P. R., Studii și cercet. de chimie, 5, 655, 1957.
81. А. М. Васильев, Л. А. Васильева, А. А. Васильев. Тр. Казанск. хим.-технол. инст., вып. 22, 1957, стр. 42.
82. А. А. Васильев, А. А. Ваншайдт, ЖПХ, 31, 1527, 1958.
83. А. А. Васильев, Т. С. Цыганкова, Тез. докл., XIV научн. конфер. ИВС АН СССР, изд. «Наука», Л., 1967, стр. 48.
84. А. А. Васильев, Т. С. Цыганкова. В сб.: Ионный обмен и иониты, изд. «Наука», Л., 1970, стр. 93.
85. А. А. Васильев, ЖПХ, 39, 1622, 1966.
86. J. Obergmiller, Z. Anorg. Chem., 59, 79, 1908.
87. В. Буман. В сб.: Ионный обмен. Под ред. Ф. Находа. Пер. с англ. под ред. К. В. Чмутова. ИЛ, М., 1951.
88. Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева, Усп. хим., 19, 220, 1950.
89. R. Kunin. Ion Exchange Resins, N. Y., 1958.
90. A. Misono, Y. Yoshikawa, японск. пат. 2245'53; РЖХ, 1956, 20845П.
91. H. Ashida, M. Nishimura, японск. пат. 1345'57; РЖХ, 1960, 75548П.
92. T. J. Rabek, Przem. Chem., 36, 653, 1957.
93. Т. И. Темников. Курс теоретических основ органической химии. Изд. «Химия», Л., 1969.
94. Ch. Y. Huang, T. Tanigaki, J. Chem. Soc. Japan, 58, 517, 1955; С. А., 1955, 16517.
95. Fertilizers a. Chemicals Travancore Limited, инд. пат. 42383, 1950; R. Kunin, R. Myers. Ion Exchange Resins. N. Y., 1951.
96. Soc. Lavorazioni Org. Inorg. Sloi, итал. пат. 463406, 1951; С. А., 1953, 4012.
97. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Усп. хим., 24, 69, 1955.
98. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Ж. аналит. хим., 11, 578, 1956.
99. И. П. Лосев, А. С. Тевлина, Тр. комиссии по анализ. химии, т. 6 (9), Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 326.
100. А. А. Ваншайдт, Тр. сессии АН СССР по органической химии, Изд. АН СССР, М.—Л., 1939, стр. 71.
101. А. В. Кожевников. Электрононообменники. Изд. «Химия», М., 1966.

102. К. М. Саладзе. В сб.: Химически-активные полимеры и их применение, изд. «Химия», Л., 1969, стр. 151.
 103. Г. Дж. Кассиди, К. А. Кун. Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры). Пер. с англ. под ред. В. А. Кропачева. Изд. «Химия», Л., 1967, стр. 14.
 104. R. Griessbuch, H. Lautsch, E. Meier (J. G. Farbenindustrie A. G.), герм. пат., заявка 177574, 1944.
 105. G. Manecke, Z. Elektrochem., 57, 189, 1953.
 106. G. Manecke, Z. Elektrochem., 58, 363, 1954.
 107. G. Manecke, Z. Elektrochem., 58, 369, 1954.
 108. H. G. Cassidy, M. Ezrin, J. Am. Chem. Soc., 78, 2526, 1956.
 109. Н. М. Кругликова. Авт. свид. СССР 168430, 1965, заявл. 17.12.1962 (Бюлл. изобр., № 4, 1965).
 110. Н. М. Кругликова, А. Б. Пашков, ЖПХ, 41, 551, 1968.
 111. B. Adams, E. Holmes, J. Soc. Chem. Ind., 54, 1—6T, 1935.
 112. Н. М. Day (Am. Cyanamid Co.), канад. пат. 490919, 1955; РЖХ, 1955, 22554.
 113. H. Wassenegger, R. Grießbach (VEB Farbenfabrik Wolfen), пат. ГДР 1855, 1953; РЖХ, 1955, 22555.
 114. I. G. Farbenindustrie A. G., англ. пат. 498251, 1939; С. А., 1939, 3940.
 115. I. G. Farbenindustrie A. G., франц. пат. 839999, 1939; С. А., 1939, 7942.
 116. F. Nagasawa (Nippon Chemical Industries Co.), японск. пат. 6869'51; С. А., 1953, 4012.
 117. H. Wassenegger (Farbenfabriken Bayer A. G.), пат. ФРГ 968543, 1958; РЖХ, 1959, 44277.
 118. N. E. Topp, K. W. Pepper, J. Chem. Soc., 1949, 3299.
 119. Н. М. Day (Am. Cyanamid Co.), пат. США 2477328, 1949; С. А., 1950, 371.
 120. H. Wassenegger, E. Meier (Farbenfabrik Bayer A. G.), пат. ФРГ 763132, 1954; РЖХ, 1955, 30419.
 121. Кан Хак Мин, Ким Нак Ии, Хвахак на хвахак копон, 6, 37, 1962; РЖХ, 1964, 3C648.
 122. F. Nagasawa (Nippon Chemical Industries Co.), японск. пат. 6869'51; С. А., 1953, 4012.
 123. F. J. Myers, F. J. A. T., 715, 1946.
 124. H. A. Shah, K. P. Govindan, J. Sci. Ind. Res. India, 14, 13202, 1955.
 125. T. J. Rabek, Przem. Chem., 27, 678, 1948.
 126. Ф. Г. Прохоров. В сб.: Теория и практика применения ионообменных материалов, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 57.
 127. Ф. Г. Прохоров, К. А. Янковский, Изв. ВТИ им. Дзержинского, 20, 23, 1951.
 128. H. Wassenegger (I. G. Farbenindustrie A. G.), герм. пат. 733679, 1937.
 129. R. Haagen (Farbenfabrik Bayer A. G.), пат. ФРГ 829498, 1952; приорит. 15.2.1950; Chem. Zentr., 1952, 6141.
 130. E. R. Tompkins, J. Chem. Educ., 26, 32, 1949.
 131. Г. С. Петров, В. С. Титов. Авт. свид. СССР 108258, 1956 (Бюлл. изобр., № 8, 1956).
 132. В. С. Титов. В сб.: Хроматография, ее теория и применение. Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 136.
 133. J. A. Otto (Allied Chem. a. Dye Co.), пат. США 2590449, 1952; С. А., 1952, 5228.
 134. M. Morgner, R. Willharm (VEB Farbenfabrik Wolfen), пат. ГДР 23612, 1962; РЖХ, 1963, 18T244II.

135. И. Сумида, С. Сэко, М. Ватанабэ, А. Эхара и др. (Асахи касэй когё кабусики кайся), японск. пат. 6997'62, заявл. 26.1.1959; РЖХ, 1964, 13C429П.
136. H. Wasse n e g g e r, H. M e i c g (I. G. Farbenindustrie A. G.), пат. США 2259503, 1941; С. А., 1942, 591.
137. J. G. Farbenindustrie A. G., англ. пат. 516608, 1940; С. А., 1941, 6372.
138. J. G. Farbenindustrie A. G., франц. пат. 839668, 1938; С. А., 1939, 7926.
139. А. А. Васильев, Т. В. Герасимюк, ЖПХ, 37, 2733, 1964.
140. K. Ha a g e n, Z. Elektrochem., 57, 178, 1953.
141. K. Ha a g e n (Farbenfabrik Bayer A. G.), пат. США 2729607, 1956; С. А., 1956, 7358.
142. J. G. Farbenindustrie A. G., герм. пат. 439962, 1920; герм. пат. 449276, 1920; Farbw. vorm. Meister, Lucius u. Brüning, герм. пат. 386733, 1920; К. Эллис. Химия синтетических смол. Т. 1. Вып. 1. Пер. с англ. ГОНТИ, М., 1938.
143. Farbenfabrik Bayer A. G., англ. пат. 726782, 1955; РЖХ, 1958, 6474П.
144. M. M o r g n e g, H. P f i t z n e g (VEB Farbenfabrik Wolfen), пат. ГДР 23451, 1962; РЖХ, 1964, 3C647П.
145. Н. Н. Кузнецова, А. А. Ваншейдт, К. П. Папука. Авт. свид. СССР 139827, 1961 (приорит. 20.10.1960) (Бюлл. изобр., № 14, 1961).
146. Н. Н. Кузнецова, А. А. Ваншейдт, К. П. Папука, А. Н. Либель, Высокомол. соед., 9A, 1751, 1967.
147. Н. Н. Кузнецова, А. А. Ваншейдт, К. П. Папука, Т. Н. Комякова, ЖПХ, 37, 1751, 1964.
148. А. А. Ароян, Изв. АН Арм. ССР, 10, 283, 1957.
149. A. St g e c k e r, Ann., 148, 90, 1868.
150. А. А. Ваншейдт, Н. Н. Кузнецова, ЖПХ, 32, 868, 1959.
151. Н. Г. Полянский, Изв. высш. учеб. завед., Химия и хим. технол., № 1, 164, 1958.
152. А. А. Васильев. В сб.: Исследования в области ионообменной хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 89.
153. Н. Н. Кузнецова, А. А. Ваншейдт, Т. Н. Комякова. Авт. свид. СССР 173950, 1965; заявл. 26.7.1962 (Бюлл. изобр., № 16, 1965).
154. А. А. Васильев, А. А. Ваншейдт. Авт. свид. СССР 114227, 1958, приорит. 21.10.1949 (Бюлл. изобр., № 7, 1958).
155. А. А. Васильев, А. А. Ваншейдт, ЖПХ, 31, 1075, 1958.
156. А. А. Васильев. В сб.: Синтез, структура и свойства полимеров, изд. «Наука», Л., 1970, 27.
157. А. А. Васильев, А. А. Ваншейдт, ЖПХ, 31, 1273, 1958.
158. А. А. Васильев, А. А. Ваншейдт, ЖПХ, 31, 1436, 1958.
159. А. А. Васильев. В сб.: Синтез и свойства ионообменных материалов, изд. «Наука», М., 1968, стр. 79.
160. J. S c o n d a c, J. Pet r a r i u, M. D i m a, Studii și cercet. Știint. Chimie Jasi, 12, 1961.
161. M. D i m a, J. S c o n d a c, J. Pet r a r i u, Studii și cercet. Știint. Chimie Jasi, 13, 67, 1962.
162. J. S c o n d a c, J. Pet r a r i u, M. D i m a, Studii și cercet. Știint. Chimie Jasi, 13, 157, 1962.
163. J. S c o n d a c, J. Pet r a r i u, M. D i m a, Studii și cercet. Știint. Chimie Jasi, 13, 173, 1962.
164. J. S c o n d a c, J. Pet r a r i u, M. D i m a, Studii și cercet. Știint. Chimie Jasi, 13, 183, 1962.
165. M. D i m a, J. S c o n d a c, J. Pet r a r i u, Revue de Chimie Bucarest), 7, 151, 1962.
166. А. Ф. Николаев. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Изд. «Химия», М.—Л., 1964.

167. А. М. Васильев, А. А. Васильев, Тр. Казанск. хим.-технол. инст., вып. 22, 1957, стр. 49.
 168. Е. И. Казандев, Н. В. Сапогов, В. М. Виноградов, Химия и хим. технол., 12, 780, 1968.
 169. А. А. Васильев, ЖЖХ, 40, 1101, 1967.
 170. А. А. Васильев, Т. С. Цыганкова, В. С. Матросова. В сб.: Ионный обмен и иониты, изд. «Наука», Л., 1970, 107.
 171. R. Oda, H. Shimizu, Chem. High. Polym. Japan, 5, 21, 1940; C. A., 1952, 1185.
 172. А. А. Ваншнейдт, Н. Н. Кузнецова. Авт. свид. СССР 114231, 1958 (Бюлл. изобрет., № 7, 1958).
 173. А. А. Ваншнейдт, Н. Н. Кузнецова, К. П. Папуко娃, ЖЖХ, 32, 2698, 1958.
 174. Städel, Beck, Ann., 194, 323, 1878; Beilstein, 6, 995, 1923.
 175. G. Manecke, Z. Phys. Chem., 201, 193, 1952.
 176. С. Окано, К. Такаио (Асахи гарасу кабусики кайся), японск. пат. 4025'55; РЖХ, 1958, 69244П.
 177. М. Я. Романкевич, Укр. хим. ж., 24, 325, 1958.
 178. N. Krishnaswamy, J. Sci. Ind. Res. (Delhi), 13B, 722, 1954.
 179. A. Kasperg (Ionics and Inc.), пат. США 2702272, 1955; РЖХ, 1956, 52627.
 180. Ю. Мудзутаки, Я. Окама (Токуяма сода кабусики кайся), японск. пат. 4956'57; РЖХ, 1963, 11T371П.
 181. М. Сугихара, Т. Хираи, К. Утикоси (Мацусти дэнки санге кабусики кайся), японск. пат. 1892'61; РЖХ, 1962, 24П555.
 182. E. A. Oster, Jr., A. F. Reggy (General Electric Co.), пат. США, 3207708, 1965; приорит. 23.2.1961; РЖХ, 1966, 24C718П.
 183. E. A. Oster, A. P. Ficheft (General Electric Co.), англ. пат. 985576, 1965; приорит. 10.4.1962; РЖХ, 1966, 2C631П.
 184. J. T. Clarke (Ionics and Inc.), пат. США, 2756202, 1956; РЖХ, 1959, 6618П.
 185. K. Haagen, F. Helfferich, пат. ФРГ, 971729, 1959; РЖХ, 1960, 55033П.
 186. J. T. Clarke (Ionics and Inc.), пат. США, 2730768, 1956; С. А., 1956; 6711.
 187. В. С. Титов, Авт. свид. СССР, 124114, 1959; РЖХ, 1960, 86844П.
 188. N. Ishibashi, T. Seiyama, W. Sakai, J. Electr. Soc. (Japan), 22, 684, 1954.
 189. В. С. Титов. Авт. свид. СССР, 115677, 1958; РЖХ, 1960, 37069П.
 190. М. Сугихара, Т. Хираи, Х. Утикоси, японск. пат. 189161; РЖХ, 1962, 24П554.
 191. Сб.: Деминерализация методом электродиализа (ионитовые мембранны). Под ред. Дж. Р. Уилсона. Пер. с англ. под ред. Б. Н. Ласкорина, Ф. В. Раузен. Госатомиздат, М., 1963.
 192. P. D. Foote, M. R. J. Wyllie (Gulf Research & Development Co.), пат. США, 3009578, 1961; РЖХ, 1963, 3T301.
 193. W. Juda, W. McRae (Ionics and Inc.), пат. США 2636851, 2636852, 1953, С. А., 1953, 7699, 6800.
 194. М. Сэкино, К. Такомо (Асаки гарасу кабусики кайся), японск. пат. 4593'57; РЖХ, 1961, 6П196.
 195. Б. П. Караваев, А. А. Спресков, ЖХХ, 33, 1890, 1963.
 196. J. Obermiller, Ber., 41, 696, 1908.
 197. Brückner, Z. anal. Chem., 75, 289, 1928.
 198. K. Ashida, Chem. High. Polym. Japan, 17, 47, 1960.
 199. K. Hultzsch. Chemie der Phenolharze. Berlin, 1950.
 200. L. H. Baekeland, Chem. Ztg., 1246, 1912.
 201. H. Euler, S. Kispeczky, Z. Phys. Chem., 189, (A), 109, 1941.
 202. K. Hultzsch, Angew. Chem., 60, 179, 1948.
 203. K. Hultzsch, Kunststoffe, 41, 109, 1951.

204. А. А. Ваншнейдт, Н. Н. Кузнецова, ЖПХ, 30, 1850, 1957.
205. А. А. Ваншнейдт, Н. Н. Кузнецова, Хим. пром., № 7, 837, 1954.
206. А. А. Ваншнейдт, Т. Ерлыкова, А. Итенберг, М. Райнес, А. Эйгель. В сб.: Пластические массы, т. 1, 1935, стр. 181.
207. А. А. Ваншнейдт, А. А. Васильев, ЖПХ, 19, 7, 1946.
208. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. Химия синтетических полимеров. Изд. «Химия», М., 1964.
209. F. Hanus, J. prakt. Chem., 2, 155, 317, 1940.
210. K. Hultzsch, Kunststoffe, 32, 69, 1942.
211. H. V. Euler, E. Adler, S. Tingstam, Ark. Kemi. Mineral., Geol., 15A, № 16, 1942; C. A., 36, 7183, 1942.
212. J. Post, Ber., 8, 1547, 1875.
213. L. H. Baekeland, Ind. Eng. Chem., 1, 149, 1909.
214. F. S. Granger, Ind. Eng. Chem., 29, 1125, 1937.
215. A. Zinke, F. Hanus, Ber., 74, 205, 1941.
216. А. И. Лазарев, М. Ф. Сорокин. Синтетические смолы для лаков. Госхимиздат, М.—Л., 1953.
217. M. Dima, J. Scandac, Studii Si cercet. ştiint. Chimie Jaşi, 13, 191, 1962.
218. J. Scandac, M. Dima, Studii Si cercet. ştiint. Chimie Jaşi, 13, 205, 1962.
219. J. Scandac, M. Dima, Studii Si cercet. ştiint. Chimie Jaşi, 13, 217, 1962.
220. А. А. Васильев, ЖПХ, 41, 1099, 1968.
221. D. Whittington, J. R. Millar, J. Appl. Chem., 18, 122, 1968.
222. M. Dima, M. Mavrodin, Studii cercet. ştiint. fil. Jaşi, 10, 55, 1959.
223. А. А. Васильев, ЖПХ, 41, 1561, 1968.
224. Д. Уокер. Формальдегид. Пер. с англ., Госхимиздат, М., 1957.
225. Fabrique de produits de chimie organique De'Laire, франц. пат. 361539, 1905; С. А., 1907, 2956.
226. L. H. Baekeland, Ind. Eng. Chem., 4, 7439, 1912.
227. А. А. Ваншнейдт, О. Н. Симонова. В сб.: Пластические массы, т. 3, 1939, стр. 130.
228. И. В. Самборский, Е. И. Касьяненко. В сб.: Синтез и свойства ионообменных материалов, изд. «Наука», М., 1968, стр. 225.
229. Н. Г. Полянский. Автореф. канд. дис. Физ.-хим. инст. им. Л. Я. Карпова, М., 1958.
230. Р. Хувинк, А. Ставерман. Химия и технология полимеров. Т. 2, ч. 2. Пер. с нем. под ред. М. М. Котона. Изд. «Химия», М.—Л., 1966.
231. В. Хюккель. Теоретические основы органической химии. Т. 2. Пер. с нем. ИЛ, М., 1958.
232. R. Stoermer, K. Behn, Ber., 34, 2459, 1901.
233. Н. Г. Полянский. Изв. высш. учебн. завед., Химия и хим. технол., № 2, 152, 1958.
234. Н. Г. Полянский. В сб.: Каталлиз в высшей школе, Изд. МГУ, 1962, стр. 242.
235. Н. Г. Полянский. Тез. докл. на VIII Менделеевском съезде. Секция анилиновой химии. Изд. АН СССР, М., 1959.
236. L. A. Warren, S. Smiles, J. Chem. Soc., 1931, 2207.
237. L. Glütz, Ann., 147, 52, 1868.
238. C. S. Schoepfle, F. J. von Natta, R. G. Clarkson, J. Am. Chem. Soc., 50, 1171, 1928.

239. С. Мидзухо, М. Касаку, Кагаку то Корё, 37, 376, 1963; РЖХ, 1964, 12C521.
240. D. J. Packham, J. Chem. Soc., 1964, 2617.
241. А. А. Васильев, Тез. докл. XIII научн. конфер. ИВС АН СССР, Изд. АН СССР, М.—Л., 1966, стр. 38.
242. А. А. Васильев. В сб.: Ионный обмен и иониты, изд. «Наука», Л., 1970, 115.
243. А. А. Васильев, В. С. Матросова, ЖПХ, 37, 2493, 1964.
244. Г. Амфлэтт. Неорганические иониты. Изд. «Мир», М., 1966, стр. 89.
245. A. Bauer, Ber., 5, 1094, 1872.
246. J. Grabowski, Ber., 7, 1605, 1874.
247. A. M. Настюков, ЖРФХО, 35, 824, 1903.
248. R. Bohn (Badische Anilin & Soda-Fabrik), пат. США, 898307, 1908; С. А., 1909, 383.
249. C. B. Zinn (Universal Oil Products Co.), пат. США, 3297593, 1967, приорит. 20.5.1963; РЖХ, 1968, 12C531П.
250. S. H. Frohmadeg (Research. Prod. Corp.), пат. США, 2529602, 1950; С. А., 1951, 2140.
251. S. L. Bafna, H. A. Shah, J. Sci. Industr. Res., A13, 51, 1954; РЖХ, 1957, 49496.
252. В. С. Титов, Ф. Т. Шостак, И. В. Самборский, К. М. Салдадзе, В. М. Лауфер, М. В. Виттих, А. Б. Даванков, А. Б. Пашков, П. А. Образцов. Авт. свид. СССР 116084, 1958 (Бюлл. изобр., № 11, 1958).
253. Ф. Т. Шостак, Тез. докл. на VIII Менделеевском съезде. Секция химии и технологии полимеров. Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 19.
254. Н. Г. Полянский, В. И. Вишневская, Ю. М. Миж-Мишин, Высокомол. соед., 1, 1249, 1959.
255. H. Wassebegg (Farbenfabrik Bayer A.-G.), пат. ФРГ, 1052684, 1962; РЖХ, 1963, 23T360П.
256. R. Wegler, Z. angew. Chem., A60, 88, 1948.
257. Н. И. Сударикова. Автореф. канд. дисс., Инст. химии АН БССР, М., 1970.
258. R. Chroměček, V. Česká, L. Mach, чехосл. пат. 102016, 1961, РЖХ, 1963, 13T201П.
259. Council for Scientific and Industrial Research, инд. пат. 47468, 1954; РЖХ, 1955, 50601П.
260. И. В. Самборский, Н. И. Ермолаева, А. Б. Пашков, Л. Л. Грачев, А. Ф. Четвериков. Авт. свид. СССР 191796, 1967; приорит. 25.8.1965 (Бюлл. изобр., № 4, 1967).
261. P. H. Goge, J. Org. Chem., 22, 135, 1957.
262. Г. С. Петров, А. Б. Пашков, В. С. Титов. Авт. свид. СССР 105382, 1955 (Бюлл. изобр., № 6, 1956).
263. В. С. Титов, Пласт. массы, № 4, 15, 1959.
264. В. Н. Разбаев, А. Ф. Четвериков, Л. Л. Грачев, А. Б. Пашков, И. В. Самборский, Н. И. Ермолаева. Авт. свид. СССР, 199389, 1967; приорит. 10.3.1966 (Бюлл. изобр., № 15, 1967).
265. Farbenfabrik Bayer A.-G., франц. пат. 1061918, 1954; РЖХ, 1956, 45013.
266. W. Ehm, R. Schneegg (Farbenfabrik Bayer A.-G.), пат. ФРГ. 975829, 1962; РЖХ, 1963, 17T252П.
267. И. Накамура, японск. пат. 6596'54; РЖХ, 1958, 9871П.
268. И. Накамура, J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sect., 57, 816, 1954; С. А., 1955, 10661.
269. Р. Хувинк, А. Ставерман. Химия и технология полимеров. Т. 1. Пер. с нем. под ред. М. М. Котона. Изд. «Химия», М.—Л., 1965.

270. М. Н. К а u l m a n, F. M a r k, R. B. M e s r o b i a n, J. Po-
lymer Sci., 13, 3, 1954.
271. L. A. Auspre s, J. Polymer Sci., 15, 28, 1955.
272. L. E r r e d e, J. P. C a s s i d y, J. Phys. Chem., 67, 73, 1963.
273. L. E r r e d e, S. H o r p w o o d, R. G r e g o r i a n, J. H a y t,
J. Am. Chem. Soc., 82, 5218, 1960.
274. H. M. D a y (American Cyanamid Co.), пат. США, 2497054, 1950;
С. А., 1950, 4607.
275. H. M. D a y (American Cyanamid Co.), канадск. пат. 495170, 1953;
РЖХ, 1955, 36105П.
276. Л. М. Ш у т е р, ДАН УССР, 1958, 402.
277. Л. М. Ш у т е р, Докл. Львовск. политехи. инст., Химия и хим.
технол., 5, 7, 1963.
278. H. W a s s e n e g g e r (VEB Farbenfabrik Wolfen), пат. ГДР 6619,
1954; РЖХ, 1956, 41375П.
279. K. D. D j a n d o s o v a. Автореф. канд. дисс. Инст. химии
АН КазССР, Алма-Ата, 1970.
280. General Electric Co., франц. пат. 1361067, 1964; приорит. 24.6.1963;
РЖХ, 1965, 12C533П.
281. A. S. H a y (General Electric Co.), пат. США 3262892, 1966; приорит.
29.11.1961; РЖХ, 1967, 24C875П.
282. D. F. F o x, P. S h e n i a n (General Electric Co.), англ. пат. 1039443,
1966; приорит. 23.5.1963; РЖХ, 1967, 6C637П.
283. A. S. H a y (General Electric Co.), англ. пат. 1048274, 1966; приорит.
23.5.1963; РЖХ, 1967, 22C629П.
284. Plast. Technol., 8, 43, 1962; В. В. К о р ш а к. Термостойкие полимеры.
Изд. «Наука», М., 1969, стр. 121.
285. A. A. B e r l i n, A. B. R a g i m o v, B. I. L i o g o n' k i i,
Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1962, 1863.
286. A. B. R a g i m o v, B. I. L i o g o n' k i i, A. A. B e r l i n,
Изв. АН СССР, Отд. хим., наук, 1964, 593.
287. A. A. B e r l i n, L. A. B l o u m e n f e l d, N. N. S e m e n o v,
Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1959, 1689.
288. R. W. A u t e n, J. L. R a i n e y (The Resinous Prod. a. Chem.
Corp.), пат. США, 2407599, 1947; С. А., 1947, 623.
289. R. W. A u t e n, D. S. H e g g (The Resinous Prod. a. Chem. Corp.),
пат. США 2412855, 1947; С. А., 1947, 1494.
290. The Resinous Prod. a. Chem. Corp., англ. пат. 595366, англ. пат. 595368;
С. А., 1948, 3212.
291. R. W. A u t e n, D. S. H e g g (Rohm a. Haas Co.), канадск.
пат. 506505, 1954; РЖХ, 1956, 2328П.
292. T. R. E. K r e s s m a n, F. L. T u e (The Permutit Co., Ltd.),
англ. пат. 770322, 1957; РЖХ, 1959, 69804П.
293. T. R. E. K r e s s m a n, A. C o l i n - R u s s (The Permutit Co.,
Ltd.), англ. пат. 797438, 1958; РЖХ, 1960, 33068П.
294. Д. С у г и, У. У э н о, И. Х и р о и (Нихон сэмбай кося), японск.
пат. 12549'62; РЖХ, 1963, 18T245П.
295. Д. С у г и, С. А й д а (Нихон сэмбай кося), японск. пат. 24250'63;
приорит. 16.2.1961; РЖХ, 1965, 21C552П.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОГЕННЫХ ГРУПП В СУЛЬФОКИСЛОТНЫХ ИОНИТАХ

Присутствием способных к ионизации групп, присоединенных к структурному скелету поперечно связанных полимеров, определяется принадлежность последних к нерастворимым полиэлектролитам (ионитам). Наряду с группами, придающими полимеру характер электролита, иониты содержат не обладающие ионогенными свойствами функциональные группы. В некоторых случаях часть ионогенных групп (как, например, фенольные гидроксилы в сульфофенольных ионитах) может практически не претерпевать ионизации в широком интервале рН. У других ионитов, напротив, степень ионизации фенольных гидроксилов значительно возрастает в результате электроноакцепторного влияния сульфогрупп. Одни функциональные группы уже присутствуют в исходных мономерах или линейных полимерах и сохраняются в нерастворимом полимере, другие возникают в процессе получения ионитов, например, в результате процессов окисления или деструкции полимеров.

Определение функциональных групп в нерастворимых полимерах часто связано со значительными трудностями, но в то же время представляет большую важность. От присутствия и взаимного расположения функциональных групп зависят такие свойства ионитов, как способность к проявлению кислотных или основных свойств, окислительно-восстановительные свойства, химическая и термическая устойчивость и т. д.

Некоторые неионогенные группы могут легко переходить в ионогенные, например, альдегидные группы в карбоксильные, сульфоэфирные группы — в сульфогруппы. С другой стороны, сульфогруппы могут принимать участие в образовании неионогенных сульфоновых групп $>\text{SO}_2$, а последние — способствовать процессам сшивки полимеров. Подобно сульфогруппам, сульфоновые группы могут способствовать повышению степени ионизации фенольных гидроксилов.

До настоящего времени отсутствуют общепринятые методы количественного определения ионогенных групп в ионитах. Это одна из основных причин, затрудняющих изучение структуры полифункциональных ионитов. Многие из описанных методов определения обменной емкости ионитов не дают гарантии в получении величин, отвечающих содержанию в них ионогенных групп.

Основной характеристикой ионитов является обменная емкость. Обычно ее определяют по содержанию ионов в растворе электролита после взаимодействия его с ионитом в динамических или статических условиях. Определения в динамических условиях позволяют установить влияние кинетических факторов на процесс насыщения ионитов.

При достижении одинаковой концентрации поглощаемого иона в фильтрате и во входящем растворе можно вычислить полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ , E_d). Емкость, находимая по появлению в фильтрате первых следов поглощаемого иона, — динамическая обменная емкость «до проскока» (рабочая обменная емкость, ДОЕ) — является важной характеристикой ионита, причем степень его использования при определенных условиях процесса извлечения ионов определяется отношением между ДОЕ и ПДОЕ .

При определении обменной емкости в статических условиях (СОЕ) в силу обратимости процесса обычно полного насыщения ионита извлекаемыми ионами не достигают.

Если ионит содержит несколько видов ионогенных групп, различающихся по константам ионизации, можно определять его обменные емкости не только по нескольким, но и по какому-нибудь одному виду групп. В понятие полной обменной емкости не всегда вкладывается один и тот же смысл. Наиболее целесообразным было бы всегда принимать, что величина последней соответствует содержанию в ионите всех способных к ионному обмену групп независимо от условий и способа их определения. Подобным же образом следовало бы определять обменную емкость по ионогенным группам определенного вида, например, по SO_3H , COOH , фенольным OH -группам. В таком понимании величины полной обменной емкости ионитов и обменной емкости ионитов по ионогенным группам определенного вида должны являться для данного ионита самостоятельными постоянными характеристиками.

Авторы широко известных способов определения обменной емкости ионитов не всегда рекомендуют эти способы для количественного определения ионогенных групп, но в то же время исследователи-синтетики часто пользуются такими способами без достаточно критического к ним подхода. Иногда это приводит к поспешным и порой ошибочным выводам о характере процессов образования ионитов и свойствах ионитов. Выбор способов опре-

деления обменной емкости ионитов в связи с изучением указанных процессов является необходимым. Поэтому мы позволяем себе в монографии по вопросам синтеза ионитов уделить очень небольшое место затронутому вопросу, каким бы элементарным он ни представлялся. Здесь дана краткая сравнительная оценка некоторым распространенным (преимущественно алкали-ацидиметрическим) способам, предлагаемым для количественного определения сульфогрупп и слабокислотных групп в сульфоионитах.

III.1. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФОГРУПП В ИОНИТАХ

Обменную емкость ионитов, как правило, определяют на воздушно-сухих образцах, но при этом необходимо учитывать их влажность, т. е. вести расчет на сухое вещество в той или иной форме (для ионитов обычно в Н-форме). В связи с этим представляет большую важность достаточно точное определение влажности воздушно-сухих ионитов. Иногда рекомендуют какую-нибудь одну температуру высушивания для любых типов ионитов, не учитывая различий в термической устойчивости полимеров, принадлежащих к различным классам органических соединений, а также предлагают высушивание ионитов проводить в течение условного отрезка времени [1, стр. 10].

Как правило, влажность ионитов следует определять путем их высушивания до постоянного веса при температуре, лежащей ниже установленной заранее температуры разложения данного ионита [2, 3, стр. 480; 4]. Ошибки в определении влажности при определении обменной емкости ионитов могут привести к ошибочным заключениям при решении вопросов, относящихся к их изучению, так же как и непродуманный выбор метода определения функциональных групп.

О термической устойчивости сульфоионитов можно судить, сопоставляя обменную емкость воздушно-сухих ионитов с учетом их влажности и кажущуюся емкость, определенную для высушенных образцов, взятых для определения влажности [2]. Совпадение показателей доказывает, что высушивание ионитов приводит только к удалению влаги и не сопровождается разложением смолы. Совпадение обменных емкостей воздушно-сухих (при учете влажности) и высушенных при 105—110° образцов наблюдалось сравнительно редко. Обычно после нагревания происходит небольшое повышение обменной емкости высушенных ионитов (табл. III.1).

Были проведены регенерация прогретых образцов и повторное определение их обменной емкости (табл. III.2).

Повторные определения обменной емкости проводили как для воздушно-сухих с учетом влажности, так и для высушенных образцов (графы 7 и 8 в табл. III.2). Обменная емкость первых

Таблица III.1

Сопоставление результатов определения обменной емкости моно- и полифункциональных сульфоионитов после высушивания при 110° [2]

Марка ионита	Обменная емкость E_{SO_3H} , мг-экв./г		
	воздушно-сухого ионита (с учетом влажности) E_1	высшенного ионита E_2	E_2/E_1
Иониты, содержащие группы SO_3H и OH-фенольные			
МСФ-3	1.63	2.00	1.23
КУ-4	2.26	2.50	1.1
ПФСК	2.44	2.67	1.09
Дуолит С-3	3.34	3.40	1.03
Иониты, содержащие группы SO_3H			
СБС-Р	1.91	2.04	1.07
СБС-4	2.78	2.83	1.01
СБС-3	3.49	3.60	1.03
СБС-2	3.54	3.73	1.05
СДВ-3	3.75	3.83	1.02
Дауэкс-50	4.98	5.10	1.02

Таблица III.2

Влияние двукратного высушивания при 110° сульфоноволачного ионита типа СН на его обменную емкость [2]

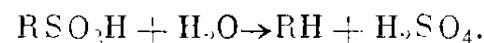
Время первого высушивания, час.	Влажность образцов ионита, %	Обменная емкость $E_{Na SO_3H}^{Na}$, мг-экв./г		Время второго высушивания, час.	Влажность образцов ионита, %	Обменная емкость $E_{Na SO_3H}^{Na}$, мг-экв./г	
		воздушно-сухих ионитов *	высшенных ионитов			воздушно-сухих ионитов *	высшенных ионитов
29	23.88	3.13	3.30	30	21.54	3.04	3.21
54	24.47	3.09	3.35	54	21.67	2.98	3.22
72	23.78	3.11	3.42	72	21.48	2.95	3.25
96	23.76	3.11	3.43	96	21.36	2.91	3.27
112	23.74	3.11	3.47	112	20.93	2.95	3.20

* С учетом влажности.

(7) понизилась по сравнению с их емкостью после высушивания (4) и оказалась несколько ниже емкости исходных образцов (3). Для высущенных образцов было вновь обнаружено повышение обменной емкости (8).

Каждующееся повышение обменной емкости сульфоионитов при их высушивании является естественным, поскольку при нагревании

их за счет присутствующей воды должно происходить частичное отщепление сульфогрупп



Нагревание сульфоионитов при высокой температуре должно, кроме того, сопровождаться образованием сернистого ангидрида. При титровании в реакцию вступают как сульфогруппы, так и образовавшаяся серная кислота, и поэтому обменная емкость ионитов после высушивания кажется завышенной.

Наблюдалось хорошее соответствие между кажущейся обменной емкостью, найденной титрованием, и вычисленной по результатам определения емкости отмытого от продуктов разложения ионита и содержанию серной кислоты в промывных водах [2]. Кажущееся небольшое повышение обменной емкости наблюдалось и для высушенных при 100° образцов. Высушивание при 150° и особенно при 170° уже не приводило к повышению кажущейся обменной емкости; и в действительности снижение обменной емкости было значительным. По-видимому, часть продуктов разложения в этих случаях удалялась вместе с водой.

Как правило, монофункциональные сульфостирольные иониты обладают лучшей термической устойчивостью, чем сульфополимерные иониты. Проведенные исследования показали, что вполне допустимо вести высушивание ионитов при 100 — 110° . Наблюдающееся частичное разложение ионита мало отражается на точности определения обменной емкости.

Не все методы определения обменной емкости ионитов в статических условиях следует рекомендовать для количественного определения ионогенных групп. Это, в частности, относится к следующему, очень распространенному способу определения обменной емкости катионаобменных смол [5, 6, стр. 90; 7, 8, 9, стр. 367; 10]. Навеску ионита в Н-форме заливают раствором нейтральной соли. После некоторого промежутка времени отбирают часть раствора, и выделившуюся кислоту титруют раствором щелочи. При изменении соотношения между количеством катионита и количеством соли в растворе меняются значения обменной емкости, причем они оказываются ниже значений, отвечающих содержанию в ионитах различных ионогенных групп. Такие условные величины недостаточно характеризуют иониты и дают только приблизительное представление об их действительных свойствах.

Другой способ заключается в прибавлении раствора щелочи к навеске катионита с последующим обратным титрованием избытка щелочи [6, стр. 89; 10, 11, стр. 25]. Способ пригоден для определения обменной емкости сульфокислотных и карбоксильных катионитов. В тех случаях, когда в катионите, кроме того, содержатся такие слабокислотные группы, как, например, фенольные гидроксили, последние также реагируют со щелочью, но

чрезвычайно медленно, что дает возможность определить отдельно от них содержание сульфо- или карбоксильных групп.

Способ, дающий возможность количественно определять содержание сульфо- или карбоксильных групп в катионитах, заключается в том, что к навеске катионита в Н-форме приливают раствор нейтральной соли и выделившуюся в результате реакции обмена кислоту без отделения от ионита титруют раствором едкой щелочи [12—15]. Прибавление щелочи выводит ион водорода из сферы реакции и сдвигает равновесие до полного замещения Н-ионов катионита на ионы металла. Иониты со слабокислотными свойствами, например с группами COOH , не могут в заметных количествах поглощать ионы металла из раствора такой соли, как NaCl , так как образующаяся сильная соляная кислота подавляет диссоциацию мало ионизированных карбоксильных групп.

Если в процессе обмена с карбоксильным ионитом участвует соль кислоты, неспособной подавить диссоциацию карбоксильных групп ионита, например, ацетат натрия, то в некоторой степени происходит обмен ионов водорода катионита на ион металла соли. Присутствие избыточного количества ионов металла в растворе и выведение из сферы реакции ионов водорода образующейся при обмене кислоты путем прибавления щелочи позволяет достаточно точно определить содержание ионогенных групп ионита.

Титрование дает возможность установить обменную емкость, соответствующую определенному интервалу значений рН раствора. Для катионитов сильнокислотного типа — сульфоионитов — применяли раствор хлорида натрия и титрование проводили в присутствии метилового оранжевого (рН изменения окраски, 3.1—4.4) 0.1 н. NaOH . Фенольные гидроксили принимают участие в процессе обмена в заметной степени при рН выше 10 [16]. Указанный способ в одинаковой степени пригоден для определения содержания сульфогрупп не только в сульфоуглеводородных, но и в сульфофенольных катионитах.

При определении обменной емкости обычно к навеске катионита прибавляли из примерного расчета 100 мл на 1 г смолы 0.5 н. NaCl . В табл. III.3 приведены результаты определений обменной емкости сульфоуглеводородного ионита КУ-2 и сульфофенольного ионита КУ-1 [14].

Из табл. III.3 видно, что в случае титрования в присутствии катионита, изменение концентрации и количества раствора NaCl не влияет на величину обменной емкости $E_{\text{SO}_3}^{\text{Na}}$ того и другого сульфоионита, в то время как при титровании раствора в отсутствие ионита были получены возрастающие величины обменной емкости COE^{Na} , постепенно приближающиеся к значению $E_{\text{SO}_3}^{\text{Na}}$.

Для определения обменной емкости сульфоуглеводородных ионитов требуется не более 20 мин., для сульфофенольных ионитов

Таблица III.3

Сопоставление результатов определения обменной емкости сульфононитов методом нейтрализации в присутствии ($E_{SO_3H}^{Na}$) и в отсутствие (COE^{Na}) ионита [14]

Номер образца	Коли-чество раствора NaCl на 1 г ионита, мл	Катионит КУ-2			Катионит КУ-1		
		$E_{SO_3H}^{Na}$, мг-экв./г	количество мг-экв. NaCl на 1 мг-экв. SO ₃ H-групп ионита	COE ^{Na} , мг-экв./г	$E_{SO_3H}^{Na}$, мг-экв./г	количество мг-экв. NaCl на 1 мг-экв. SO ₃ H-групп ионита	COE ^{Na} , мг-экв./г
1	50.0	4.94	1.01	2.69	2.25	2.22	1.53
2	100.0	4.94	2.02	3.72	2.25	4.44	1.80
3	200.0	4.92	4.05	4.05	2.25	8.89	1.98
4	50.0	4.94	10.10	4.32	2.25	22.20	2.03
5	100.0	4.94	20.2	4.77	2.25	44.40	2.12
6	200.0	4.92	40.5	4.75	2.25	88.90	2.17

Примечание. Навеска ионита 1.000 г (на сухое вещество); при определении COE^{Na} — предварительная выдержка ионита с раствором NaCl 48 час. Концентрация раствора NaCl: 0.1 н. (опыты 1—3) и 1.0 н. (опыты 4—6).

Таблица III.4

Сопоставление результатов определения обменной емкости сульфокислотных ионитов различными способами в статических условиях [13]

Марка ионита	Обменная емкость, мг-экв./г, найденная:		
	действием раствора нейтральной соли		действием 0.1 н. NaOH с обратным титрованием его избытка после отделения от ионита (навеска 1 г воздушно-сухого ионита; время 12 час.), COE ^{NaOH}
	титрованием без отделения от смолы (на 1 г воздушно-сухого ионита 150 мл 0.7 н. KCl), $E_{SO_3H}^K$	титрованием отделившегося от смолы раствора (на 1 г воздушно-сухого ионита 150 мл 1.7 н. NaCl), COE ^{Na}	
Вофатит Р	1.97	1.52	5.08
КУ-1	2.54	2.28	4.97
МСФ	2.73	2.30	—
Вофатит KS	3.16	2.68	5.78
СБС-Р	1.83	1.67	—
СБС	3.20	2.78	3.21
КУ-2	4.88	—	4.94

обычно требуется большее время [17]. Малая скорость обмена характерна для ионитов с очень компактной структурой матрицы, в частности для сульфоферольных ионитов [18, стр. 90].

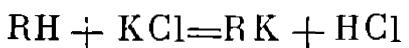
В табл. III.4 приведены результаты сравнительных опытов определения обменной емкости некоторых сульфонитов.

Обменная емкость, найденная для сульфофенольных ионитов путем действия щелочи с последующим обратным титрованием ее избытка в отделенном от смолы растворе [3], значительно выше величины обменной емкости, полученной двумя другими способами. Часть фенольных гидроксилов, содержащихся в исследовавшихся ионитах, реагирует со щелочью, и поэтому обратное титрование избытка щелочи не позволяет установить содержание сульфогрупп в ионитах.

Для определения обменной емкости монофункциональных сульфоионитов рассматриваемый метод пригоден, причем для катионитов КУ-2 и СБС практически те же величины обменной емкости были получены по методу прямого титрования без отделения раствора от ионита (графа 4). Значения обменной емкости, включенные в графу 5, заметно ниже показателей графы 4, несмотря на использование в первом случае значительного избытка NaCl.

При определении обменной емкости в динамических условиях образующаяся в процессе обмена кислота удаляется из смолы и реакция сдвигается в сторону полного замещения Н-ионов сульфогрупп катионита ионами металла (табл. III.5). При титровании раствора без отделения от катионита сдвиг реакции происходит в том же направлении.

Реакция ионного обмена



протекала значительно более медленно для сульфофенолформальдегидного ионита. Аналогичное явление наблюдалось для этих ионитов при определении $E_{SO_3H}^{Na}$ в статических условиях.

Как видно из табл. III.6, для различных сульфоионитов были получены одинаковые результаты определений обменной емкости в статических и динамических условиях [15]. Правильность результатов подтверждалась также данными элементарного анализа катионитов, содержащих серу только в составе сульфогрупп (КУ-2, МСФ, вофатит Р и др.). Оба способа дают практически одинаковые результаты, но способ определения в статических условиях более прост и связан с меньшей затратой времени и реагентов.

Авторы методов определения полной обменной емкости ионитов в динамических условиях ($E_{SO_3H(d)}$) не всегда считаются с различиями в скоростях реакций ионного обмена, характерными для тех или иных ионитов. Так, например: навеску сульфокатионита в Н-форме (5 г) обрабатывают на воронке 0.27 н. (1.5%-ым) CaCl₂ [21, стр. 159] или 0.56 н. (4%-м) Na₂SO₄ [22] и фильтрат собирают в мерную колбу на 1 л, после чего производят титрование аликовтной части фильтрата. Не приводится указаний, с какой скоростью производится фильтрование, контроль на пол-

ноту реакции отсутствует, и поэтому нет уверенности, что значения $E_{\text{SO}_3\text{H}(\text{д})}^{\text{Na}}$ не получены заниженными.*

Таблица III.

Сравнительные результаты определения обменной емкости сульфононитов КУ-1 и КУ-2 в динамических условиях в первых двух циклах обмена [19]

Марка ионита	Номер проб фильтрата (50 мл)	Количество 0.1 н. KOH, пошедшего на титрование пробы фильтрата, мл	$E_{\text{SO}_3\text{H}(\text{д})}^{\text{K}}$, мг-экв./г
КУ-2	I цикл		
	1	75.40	
	2	0.45	
	3	0.00	
		75.85	4.88
	II цикл		
	1	76.11	
	2	0.00	
		76.11	4.92
КУ-1	I цикл		
	1	41.10	
	2	0.58	
	3	0.22	
	4	0.10	
	5	0.05	
	6	0.00	
		42.05	2.28
	II цикл		
	1	42.00	
	2	0.65	
	3	0.17	
	4	0.00	
		42.82	2.32

П р и м е ч а н и е. Определение проводили с 0.67 н. (5%-м) KCl. Скорость фильтрования: 1 мл/10 мин. Навеска 2.5 г воздушно-сухого ионита.

Сказанное подтверждается также приведенными ниже данными о зависимости количества 0.5 н. NaCl, необходимого для замещения H-ионов сульфогрупп ионита КУ-1 ионами натрия, от скорости фильтрования [21, 23]:

* В более позднем варианте авторы [22] предлагают обрабатывать ионит на фильтре раствором Na_2SO_4 со скоростью 1 л/30 мин. [3, стр. 487].

Скорость фильтрования раствора NaCl через воронку с 5 г ионита КУ-1, м/час.

2.5	1650
5	1800
10	1950

Содержание сульфогрупп в ионитах обычно определяют с помощью растворов солей (хлоридов, сульфатов, нитратов) одно- или двухвалентных металлов (большей частью, натрия и кальция) в статических или динамических условиях. Ряд таких способов предлагается в ГОСТах на испытания ионитов [4, 7, 24, 25]. Известны зарубежные работы, в которых сопоставляются способы определения обменной емкости ионитов по сульфогруппам в статических и динамических условиях (с применением солей натрия и кальция [26]).

Таблица III.6

Сопоставление результатов определения обменной емкостиmono- и полифункциональных сульфоионитов в статических и динамических условиях и по данным элементарного анализа [14]

Марка ионита	Обменная емкость, мг-экв./г			Марка ионита	Обменная емкость, мг-экв./г		
	$E_{SO_3H}^{Na}$	$E_{SO_3H}^{Na}(D)$	$E_S^{[20, стр. 88]}$		$E_{SO_3H}^{Na}$	$E_{SO_3H}^{Na}(D)$	$E_S^{[20, стр. 88]}$
Вофатит Р	1.47	—	1.48	СН-М (1)	2.94	—	2.89
КУ-1	2.23	2.25	—	СН (1)	3.21	3.17	—
КУ-1	2.33	2.30	—	Дуолит С-3	3.34	—	3.32
СН (2)	2.33	2.30	—	СН-М (2)	3.72	—	3.72
МСФ (1)	2.70	—	2.71	КУ-2	4.88	4.90	—
МСФ (2)	2.73	—	2.78	КУ-2	4.94	4.92	—

Примечание. Определение $E_{SO_3H}^{Na}$ и $E_{SO_3H}^{Na}(D)$ проводили с помощью 0.5 н. NaCl.

Были поставлены сравнительные опыты определения обменной емкости различных сульфоионитов в статических условиях в присутствии хлоридов некоторых щелочных и щелочноземельных металлов (табл. III. 7) [27]. Титрование ионитов проводили по описанному ранее способу [12, 13] 0.1 н. NaOH в присутствии 0.5 н. растворов хлоридов натрия, кальция и бария (100 мл раствора соли на 0.5 г воздушно-сухого ионита).

Для монофункциональных ионитов наблюдается совпадение величин $E_{SO_3H}^{Na}$, $E_{SO_3H}^{Ca}$ и $E_{SO_3H}^{Ba}$. Содержанием COOH-групп в ионите СБС-2, по-видимому, объясняются несколько более высокие значения $E_{SO_3H}^{Ca}$ и $E_{SO_3H}^{Ba}$ по сравнению с $E_{SO_3H}^{Na}$. Для большинства

Сравнение результатов определения обменной емкостиmono- и полифункциональных сульфонитонитов по методу нейтрализации [27]

Марка ионита	Обменная емкость (в мг-экв./г) по результатам титрования в присутствии 0.5 н. растворов:		
	NaCl ($E_{SO_3H}^{Na}$)	CaCl ₂ ($E_{SO_3H}^{Ca}$)	BaCl ₂ ($E_{SO_3H}^{Ba}$)
КУ-1	2.34	2.34	2.35
ПФСК	2.54	2.59	2.58
СН (2)	2.65	2.78	—
Вофатит KS	2.85	2.92	2.91
СН (1)	3.06	—	3.12
СБС-2	4.09	4.21	4.17
КУ-2	5.01	5.02	5.03
Дауэкс-50	—	5.09	5.10
Амберлит IR-120	5.12	5.11	5.12

остальных ионитов, включенных в табл. III.7 и являющихся сульфокислотными фенолформальдегидными смолами, наблюдается или совпадение величин E_{SO_3H} по различным катионам, или только незначительное превышение величин $E_{SO_3H}^{Ca}$ (или $E_{SO_3H}^{Ba}$) над $E_{SO_3H}^{Na}$, что можно объяснить ошибками опытов. Только для сульфонитонитного ионита СН наблюдалось несколько более значительное превышение $E_{SO_3H}^{Ca}$ и $E_{SO_3H}^{Ba}$ над $E_{SO_3H}^{Na}$.

Иониты СН получают при температуре сульфирования и термообработки 160—180°, но даже у них содержание COOH-групп оказалось очень мало, что было установлено методами инфракрасной спектроскопии и с помощью других способов.

В подобных же условиях были исследованы иониты, полученные на основе *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида [28], а также на основе продуктов конденсации сульфокислот полиметиленполифенолов с формальдегидом [27]. Небольшие расхождения в значениях $E_{SO_3O}^{Na}$ и $E_{SO_3}^{Ca}$ наблюдались лишь для образцов, подвергавшихся нагреванию при 180° в присутствии кислоты.

Для сравнения были также проведены определения обменной емкости растворимых сульфокислот, часть которых можно было рассматривать как начальные или промежуточные продукты при синтезе сульфофенолформальдегидных ионитов (табл. III.8).

Из табл. III.8 видно, что для мономерных ароматических сульфокислот и растворимых сульфокислот полиметиленполифенолов по весовому способу были получены практически однозначковые величины $E_{SO_3H}^{Na}$ и $E_{SO_3H}^{Ba}$.

Таблица III.8

Обменная емкость ароматических сульфокислот, определенная по весовому способу [27]

Сульфокислота	Обменная емкость E_{SO_3H} , мг-экв./г	
	$E_{SO_3H}^{Na}$	$E_{SO_3H}^{Ba}$
Бензолмоносульфокислота	6.35	6.30
<i>n</i> -Фенолсульфокислота	5.74	5.79
Смесь растворимых сульфокислот фенолформальдегидного новолака	6.46	6.40

Если растворы солей щелочных и щелочноземельных металлов используют для определения «равновесной» обменной емкости (СОЕ), то при одинаковых условиях определения значения СОЕ^{Ca} или СОЕ^{Ba} получаются более высокими, чем значения СОЕ^{Na},

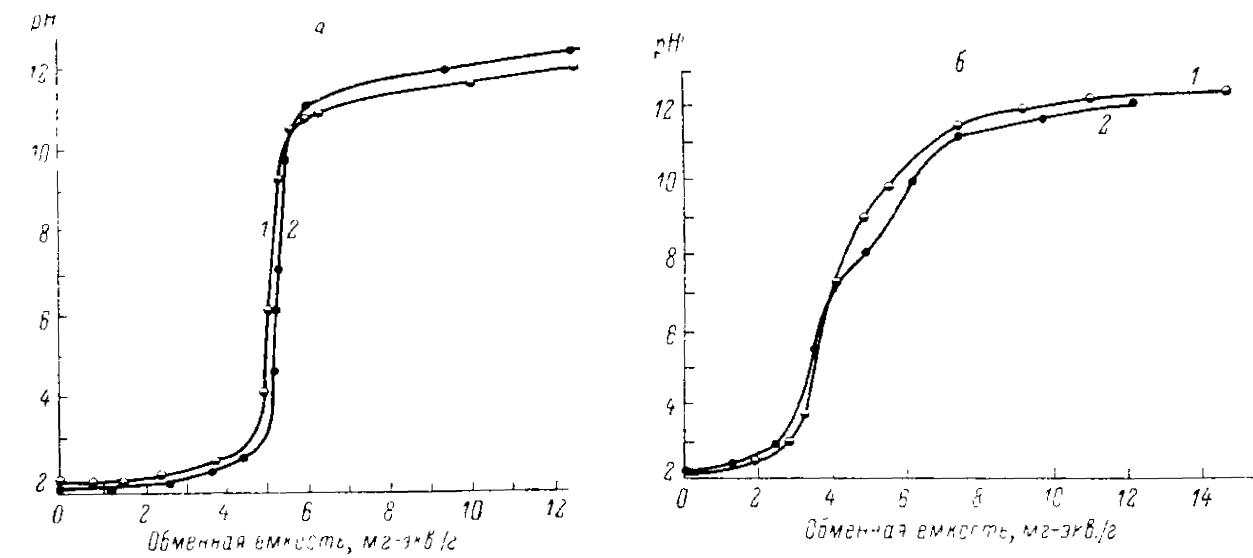


Рис. III.1. Кривые титрования сульфоионитов гидратами окисей натрия и кальция [20].

Иониты: *a* — КУ-2, *b* — СН. 1 — по Na^+ , 2 — по Ca^{2+} .

не достигая, однако, при этом предельного значения $E_{SO_3H}^{Na} = E_{SO_3H}^{Ba}$ [17]. Сказанное наглядно подтверждается кривыми потенциометрического титрования сульфокислотных ионитов КУ-2 и СН (рис. III.1) [19]. Для определений были использованы растворы $NaOH \cdot NaCl$ и $Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2$ одинаковой концентрации. Продолжительность реакции составляла 48 час. для ионита КУ-2 и 10 суток для ионита СН. По кривым титрования (рис. III.1) можно

судить, что замещение H-ионов Ca-ионами происходит с большей скоростью и при более низких значениях pH, чем при обмене H — Na. Таким образом, значения обменной емкости по Ca и Na через одинаковые промежутки времени реакции различаются между собой. Напротив, конечные значения E_{SO_3H} по указанным ионам практически одинаковы. Одновременно были проведены определения обменной емкости ионитов по методу нейтрализации с применением растворов солей также одинаковой ионной силы. Полученные величины COE [6, стр. 90] были заметно ниже значений E_{SO_3H} по кривым титрования. Напротив, величина E_{SO_3H} по методу нейтрализации [12, 14] оказалась близкой к этим значениям (табл. III.9).

Таблица III.9

Сравнительные результаты определения обменной емкости ионитов КУ-2 и СН в статических условиях и методом потенциометрического титрования [19]

Марка ионита	COE [10]		E_{SO_3H} [12]		E_{SO_3H} по кривым потенциометрического титрования	
	по Na^+	по Ca^{++}	по Na^+	по Ca^{++}	по Na^+	по Ca^{++}
KU-2	4.09	4.82	5.18	5.18	5.30	5.20
CH	2.30	2.66	3.31	3.38	3.28	3.26
$\mu_{Na} = \mu_{Ca} = 0.15$		$\mu_{Na} = \mu_{Ca} = 0.5$		$\mu_{Na} = \mu_{Ca} = 1.0$		

Для сульфокислотных ионитов рекомендуют иногда вычислять обменную емкость, соответствующую содержанию SO_3H -групп, по результатам определения серы методами элементарного анализа, причем одни авторы безоговорочно предполагают, что сера в ионитах находится лишь в составе сульфогрупп [21, стр. 13], в то время как другие [29] указывают на возможность лишь ориентировочного установления обменной емкости по SO_3H -группам (E_{SO_3H}) таким путем.

Вопрос о содержании в сульфосмолах «неактивной» серы (S_n) длительное время не привлекал внимания. Это кажется удивительным, поскольку присутствие S_n может быть легко доказано сопоставлением результатов определений количества серы путем элементарного анализа (Q_s) и методом нейтрализации (Q_{s_a}). Авторы работ [30, 31] показали, что многие из сульфокислотных ионитов различного типа наряду с «активной» серой содержат также «неактивную» (табл. III.10). Некоторые исследователи даже считают [32], что только для очень немногих и полученных в специальных условиях ионитов содержание серы, по данным элементарного анализа, равняется содержанию серы в составе сульфогрупп.

Таблица III.10

Сопоставление результатов определения содержания (в вес.%) серы в сульфоионитах по методу сплавления с KNO_3 и KOH и по методу нейтрализации в присутствии NaCl [30, 31, 33]

Марка ионита	Содержание серы в ионите, определенное:		$Q_S - Q_{S_a}$, вес.%	$\frac{Q_S - Q_{S_a}}{Q_S} \cdot 100$, %
	сплавлением с KNO_3 и KOH , Q_S [30, 31, 33]	по методу нейтрализации Q_{S_a}		
Сульфоуглеводородные иониты				
СДВ-3	12.50	12.03	0.47	3.76
СБС-3	12.84	11.18	1.66	12.90
ССФ	14.91	12.90	2.01	13.50
КУ-2	16.17	15.52	0.65	4.02
Дауэкс-50	16.55	15.94	0.61	3.68
СБС-1	16.95	9.01	1.94	17.70
Сульфофенольные иониты				
Амберлит IR-100	6.32	6.04	0.28	4.42
КУ-1	8.62	7.25	1.35	15.90
Вофатит KS	9.41	9.25	0.16	1.70
ПФСК	9.48	7.81	1.67	17.60
СНФ	11.07	9.25	1.82	16.50
Дуолит С-3	11.10	10.71	0.39	3.51
СН (I)	13.84	11.62	2.22	16.10
СН (II)	14.64	12.48	2.16	14.70
СН-2	14.95	13.25	1.70	11.40

Неактивная сера может присутствовать в ионитах в форме различных соединений или групп, уже содержавшихся в исходных материалах (например, в каменном угле, резите) или вторичного происхождения, т. е. образовавшихся во время сульфирования или последующих операций в процессе получения ионитов. При изучении процесса образования сульфоионитов значительно большего внимания заслуживает неактивная сера вторичного происхождения. Вполне вероятно, что неактивная сера присутствует в сульфофенольных ионитах в виде сульфоэфирных и сульфоновых групп, принимающих участие в процессах сшивания растворимых сульфокислот.

Таким образом, вопрос о содержании неактивной серы в ионитах представляет значительный интерес при изучении механизма образования нерастворимых сульфополимеров. В связи с этим приобретает значение выбор методов определения общего содержания серы в сульфоионитах, а отсюда и содержания серы, входящей в неионогенные функциональные группы, по разности

$$Q_S - Q_{S_a}.$$

Таблица III.11

Результаты определений серы в сульфокислотных катионитах КУ-1 и КУ-2 с учетом поправок на сопряженное осаждение [30]

Название катионита	Соединение, подвергавшееся анализу в сравнительном опыте	Содержание серы в катионите (считая на сухое вещество)								Неопределенная путем титрования сера	$\frac{Q_S - Q_{S_a}}{Q_S} \cdot 100, \%$		
		по результатам весового анализа (сплавлением с $\text{KNO}_3 + \text{KOH}$ или $+ \text{NaOH}$)				по результатам титрования в присутствии из- бытка нейтраль- ной соли		поправка на сопряженное осаждение					
		без учета поправки на сопряженное осаждение		с учетом поправки на сопряженное осаждение		Q_{S_a} вес. %	E_{SO_3H} мг-экв./г	$Q_S - Q_{S_a}$ вес. %	$E_S - E_{SO_3H}$ мг-экв./г				
		Q_S вес. %	E_S мг-экв./г	Q_{S_a} вес. %	E_{S_a} мг-экв./г								
КУ-1	K_2SO_4	9.37	2.92	9.10	2.84	8.14	2.54	0.27	0.08	1.23	0.38	2.88	13.1
КУ-2	K_2SO_4	16.17	5.04	15.48	4.83	15.52	4.84	0.69	0.21	0.65	0.20	4.27	4.02
КУ-2	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	16.17	5.04	15.57	4.86	15.52	4.84	0.60	0.18	0.65	0.20	3.71	4.02

Был изучен и разработан ряд макро- и микроаналитических методов деструктивного восстановления и окисления для определения серы в ионитах [31]. Найдено, что значение $\frac{Q_s - Q_{sa}}{Q_s}$ (табл. III.10) для ионитов СДВ-3, КУ-2, дауэкс-50, дуолит С-3, амберлит JR-100 составляет 1.7—4.4%, в то время как для ионитов СБС, СБС-3, ССФ, КУ-1, СНФ, СН, ПФСК цифры заметно выше (11.4—17.7%).

Было экспериментально доказано [30], что несколько завышенные результаты определения серы весовыми методами через BaSO_4 объясняются влиянием сопряженного осаждения.*

Наряду с определением серы в катионитах по методу сплавления с KNO_3 и NaOH (или KOH) в тех же условиях проводились сравнительные опыты определения серы в соединениях известного состава: сернокислом калии и тиомочевине. Были получены завышенные по сравнению со стехиометрическими вычисленными результаты. Поскольку было известно, какие количества сульфата бария должны были получиться из взятых навесок K_2SO_4 или $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, то это позволяло найти поправки на сопряженное осаждение. Пропорционально найденным поправкам в основных опытах также вычислялись поправки для полученных из навесок катионитов осадков BaSO_4 . Отсюда уже вычисляли действительное содержание серы в ионитах. Для одних типов сульфоионитов (таких, как КУ-1) учтенная поправка на сопряженное осаждение заметно меньше разности между содержанием серы, определенной весовым методом и по методу нейтрализации. Около 10% общего количества серы в ионите КУ-1 является неактивной. Для других типов сульфоионитов (таких, как КУ-2) поправки на сопряженное осаждение очень близки к указанной разности (табл. III.11).

Таким образом, утверждение, что обменную емкость ионитов, отвечающую содержанию в них сульфогрупп, можно всегда вычислить на основании результатов определения серы при помощи методов элементарного анализа, справедливо только для ограниченного (хотя и не столь малочисленного, как считают некоторые исследователи [32]) числа ионитов.

Иониты могут различаться по содержанию неактивной серы в зависимости от условий получения. Так, в ионитах ПФСК, МСФ и СФФ на основе *n*-фенолсульфокислоты, при получении которых сульфирование фенола производили соответственно при 140, 70—80° (предположительно) и при комнатной температуре, содержание неактивной серы составляет 1.67, 0.45 и 0.0 вес. %.

Естественно, что, переходя к ионитам на основе *n*-фенолсульфокислоты, уместно коснуться вопроса, чем следует объяснить,

* Более подробное изложение методик проведенных исследований [30, 31] выходит за рамки настоящей работы.

что, согласно указаниям ряда авторитетных исследователей [34, 35; 36, стр. 351; 37], иониты на основе *n*-фенолсульфокислоты имеют меньшую обменную емкость, чем должно следовать из расчета по содержанию серы (рис. II.3). Никто из авторов не пытался объяснить, чем вызвано несоответствие между обменной емкостью ионитов на основе *n*-фенолсульфокислоты и содержанием в них серы. В качестве одной из возможных причин этого несоответствия можно предположить, что иониты содержат серу, входящую в состав неионогенных групп. Однако возможны и другие причины.

Автор одной из работ [34] при определении обменной емкости сульфофенольных ионитов на 1 г ионита, высущенного при 50—60° в течение 24 час., действовал 20 мл 5 н. NaCl в продолжение 2 час. Выделившуюся в результате реакции кислоту оттитровывали в отсутствие ионита. По нашему мнению, автор допускал сразу две ошибки, так как, с одной стороны, не доводил анализируемый материал до постоянного веса, с другой стороны, определял обменную емкость ионита по способу, не позволяющему количественно устанавливать содержание SO₃H-групп в ионите. Для проверки этого предположения были поставлены специальные опыты определения обменной емкости сульфофенольного ионита КУ-1 и для сравнения сульфостирольного ионита КУ-2 [20] (табл. III.12).

Таблица III.12

Сопоставление значений обменной емкости сульфокислотных ионитов по результатам определений в статических условиях и с применением разных способов определения влажности ионитов [19]

Марка ионита	Обменная емкость, мг-экв./г					E_1/E_4	E_2/E_4	E_3/E_1	E_1/E_5				
	по способу [34] в статических условиях, СОЕ _{Na}		титрованием без отделения ионита [12], $E_{SO_3H}^{Na}$		по резуль- татам оп- ределения серы ме- тодом элемен- тарного анализа [30], E_5								
	сушка при 50—60° 24 час., E_1	сушка до постоян- ного веса при 105°, E_2	сушка при 50—60° 24 час., E_3	сушка до постоян- ного веса при 105°, E_4									
КУ-1	1.98	2.13	2.10	2.32	2.49	0.85	0.92	0.90	0.80				
КУ-2	4.31	4.69	4.56	5.01	5.06	0.86	0.94	0.91	0.85				

Данные табл. III.12 позволяют сделать вывод, что причиной указанных выше несоответствий между значениями $E_{SO_3H}^{Na}$ и E_S ионита является неудачный выбор методов определения обменной емкости ионита и его влажности.

Аналогичные расхождения, полученные для ионита КУ-2, у которого $E_{SO_3H}^{Na}$ должно быть равно E_S , наглядно подтверждают

заключения, сделанные в отношении ионита КУ-1. Как видно из сравнения значений E_4 и E_5 , имеется полная возможность количественного определения SO_3H -групп по подробно описанному в этой главе методу нейтрализации [12]. В то же время применение способа, указанного в работе [34], для исследования ионита КУ-2 позволяет получить величины обменной емкости E_1 , составляющие лишь 0.85—0.86 от максимально возможной.

Известны также другие случаи, когда специалисты по синтезу ионообменных сорбентов пользовались для характеристики ионитов способами определения обменной емкости, не позволяющими производить количественное определение ионогенных групп, что иногда приводило к недостаточно обоснованным суждениям о свойствах тех или иных ионитов. Так, при исследовании ионита КУ-1 авторы [38] для определения в нем SO_3H -групп пользовались известным способом определения COE^{Ca} , что, естественным образом, не привело к количественному определению сульфогрупп в ионитах.

Большую часть остальных функциональных групп ионита, содержащих серу и не определенных указанным путем, авторы признали за «слабокислотные» сульфогруппы. При повторении опыта определения SO_3H -групп в ионите, подобном исследованному авторами [38], но по способу титрования раствора соли после взаимодействия с Н-формой ионита без отделения от последнего ($E_{\text{SO}_3\text{H}}^{\text{Na}}$) были получены более высокие значения обменной емкости и вопрос о присутствии слабокислотных сульфогрупп в ионите КУ-1 отпал [17].

III. 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛАБОКИСЛОТНЫХ ИОНОГЕННЫХ ГРУПП И ПОЛНОЙ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ СУЛЬФОФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ИОНИТОВ

Основным видом полифункциональных сульфокислотных ионитов являются сульфофенолформальдегидные иониты, содержащие, как правило, два вида ионогенных групп, сильно различающихся по величине pK . Хотя предлагаемый раздел касается изучения сульфофенольных ионитов, но некоторые заключения могут представлять интерес при изучении других полифункциональных сульфоионитов.

Иногда под полной обменной емкостью сульфофенольных ионитов подразумевают обменную емкость, соответствующую содержанию в ионитах сульфогрупп. Более правильным в данном случае было бы говорить об обменной емкости по сульфогруппам.

Если залить навеску катионита в Н-форме избытком щелочи и после некоторой выдержки отделить раствор и оттитровать аликовую часть с фенолфталеином, то, в принципе, разность результатов титрования в контрольном и основном опытах дает

возможность вычислить обменную емкость ионита по всем ионогенным группам. Хотя указанный способ прост и известен давно, то условия, которые предлагаются в литературе для определения полной обменной емкости полифункциональных ионитов, таких как сульфофенольные, в действительности не дают возможности для количественного определения в ионитах всех способных участвовать в реакции ионного обмена ионогенных групп. На замедленную способность сульфофенольных ионитов к взаимодействию со щелочью за счет содержащихся в них фенольных гидроксилов указывают различные авторы [39, 40].

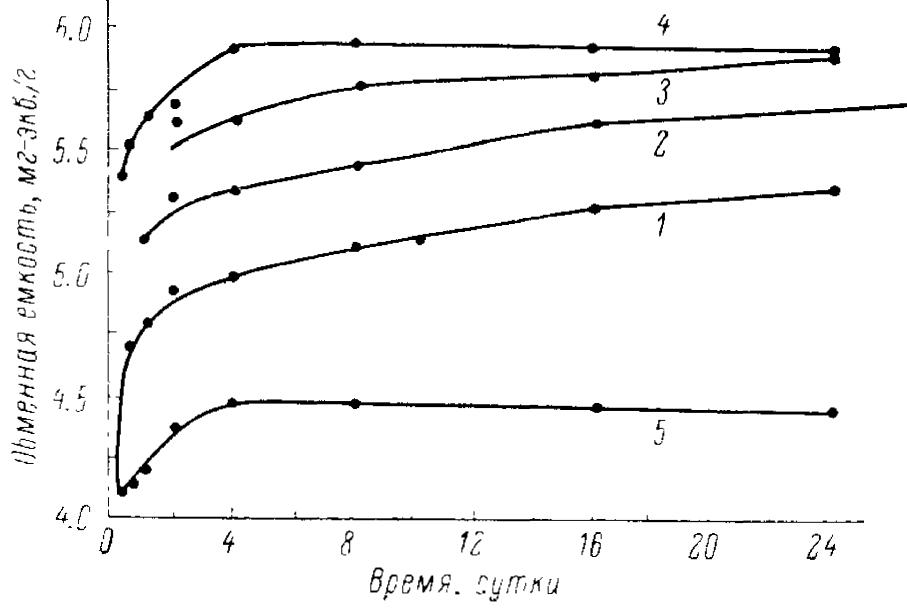


Рис. III.2. Зависимость обменной емкости ионита вофатит Р от времени взаимодействия с 0.1 н. NaOH [39].

Форма ионита: 1—4 — H, 5 — Na. Количество 0.1 н. NaOH (мл/г ионита): 1, 2 — 100, 3—5 — 200. Концентрация (н.) NaCl: 1 — 0.0, 2, 3 — 0.85; 4, 5 — 1.7.

Согласно [40], для полного взаимодействия между сульфофенольными ионитами (КУ-1) и щелочью (100 мл 0.1 н. NaOH на 1 г ионита, считая на сухое вещество) требуется 15 суток. По [41], в данном случае требуется значительно большее время, о чем можно судить по зависимости обменной емкости ионита КУ-1 от времени его взаимодействия с 0.1 н. NaOH [200 мл раствора NaOH (20 мг-экв) на 1 г ионита, считая на сухое вещество]*

Время реакции	$E_{SO_3H+OH^-}$, мг-экв./г	Время реакции	$E_{SO_3+OH^-}$, мг-экв./г
1 час	4.46	24 сутки	5.42
2 часа	4.54	40 суток	5.51
6 час.	5.02	56 »	5.66
1 сутки	5.26	88 »	6.03
6 суток	5.36		

* Фракция зерен ионита < 0.12 мм. Применение мелких фракций ионитов не привело к значительному ускорению реакции со щелочью по сравнению с более крупными фракциями.

Об этом же говорят и данные рис. III.2 (кривая 1).

Следует иметь в виду, что сульфофенольные иониты, как и другие фенолформальдегидные смолы, отличаются невысокой устойчивостью к щелочам и окислителям. При определении обменной емкости ионитов длительное взаимодействие их со щелочью (в особенности при концентрации ее выше 0.1 н.) является нежелательным, равно как повышение температуры щелочного раствора. Ускорение реакции между ионитом и раствором щелочи при концентрации ее 0.5 н. (а также при увеличении количества 0.1 н. раствора щелочи по отношению к навеске ионита) было сравнительно небольшим и не оправдывало создающиеся при определениях дополнительные неудобства.

Полную обменную емкость карбоксильных *o*-фосфорникислых ионитов рекомендуют определять [22], действуя на них в течение 12 час. избытком 0.1 н. NaOH, приготовленного на 5%-ом NaCl. Ополноте прохождения реакции некоторых из карбоксильных ионитов со щелочью авторы судили по соответствию экспериментальных и теоретических значений обменной емкости.

Для ускорения реакции между едким натром и фенольными гидроксилами сульфофенольных ионитов применяли 0.1 н. NaOH, полученный растворением последнего в 5- и 10%-м (т. е. примерно в 0.85 и 1.7 н.) NaCl [41]. Таким образом достигалось значительное ускорение реакции, как это видно из кривых 1—4 рис. III.2.

Когда на 1 г ионита вофатит Р брали 200 мл 0.1 н. NaOH, приготовленного на 1.7 н. NaCl, за 4 суток реакции удалось достичь не только самых высоких, но и не меняющихся при дальнейшей выдержке ионитов в щелочи значений обменной емкости E_{SO_3H+OH} (кривая 4). При более низкой концентрации хлорида натрия в растворе едкого натра и уменьшении количества раствора (кривые 3, 2) скорость реакции понижалась. При отсутствии хлорида натрия (кривая 1) даже после 24 суток реакции были получены самые низкие значения E_{SO_3H+OH} . Для сульфофенольных ионитов невозможно рассчитать теоретические значения обменной емкости, по которым можно было бы судить о завершении реакции нейтрализации всех ионогенных групп.

Для переведенных в Na-форму ионитов (путем обработки ионита 0.5 н. NaCl в динамических условиях), содержащих, таким образом, SO₃Na- и OH-группы, производили определение OH-групп в тех же условиях, что и определение E_{SO_3H+OH} для ионитов в H-форме. Об окончании реакции судили как по установлению постоянных значений E_{SO_3H+OH} и по E_{OH} , так и по постоянной разности $E_{SO_3H+OH} - E_{OH}$. Последняя* должна была совпадать с $E_{SO_3H}^{Na}$, определенной по методу нейтрализации [12] или по результатам установления зольности Na-формы.

* После предварительных пересчетов для E_{OH} по отношению к весовой единице ионита в H-форме.

На рис. III.2 приведены кривые 1 и 5, выражающие соответственно изменения E_{SO_3H+OH} и E_{OH} для ионита вофатит Р.

В табл. III.13 сопоставлены результаты определений E_{SO_3H+OH} и E_{OH} , а в табл. III.14 даны результаты определений обменной емкости действием избытка щелочи в различных условиях для сульфофенольных ионитов.

Таблица III.13

Зависимость обменной емкости сульфофенольных ионитов в Н- и в Na-форме от времени взаимодействия их с 0.1 н. NaOH [41]

Марка ионита	Время реакции, сутки	Обменная емкость, мг-экв./г				
		E_{SO_3H+OH}	E_{OH}	$E_{SO_3H+OH} - E_{OH}$	E_{SO_3H} , по зольности	$E_{SO_3H}^{Na}$
Вофатит Р	2	5.68	4.33	1.35	1.43	1.47
	4	5.93	4.49	1.44		
	8	5.93	4.47	1.46		
КУ-1	1	6.18	4.11	2.07	2.21	2.20
	2	6.18	4.07	2.11		
	4	6.19	4.07	2.12		
Дуолит С-3	2	6.76	3.79	2.97	3.06	3.09
	4	6.72	3.70	3.02		
	8	6.75	3.70	3.05		
СН	2	6.92	3.04	3.88	—	3.91
	4	6.92	3.00	3.92		
	8	6.93	3.04	3.89		
СНФ	2	6.93	3.74	3.19	3.14	3.10
	4	6.92	3.72	3.18		
	8	6.96	3.78	3.18		

Примечание. 200 мл NaOH в 1.7 н. NaCl на 1 г ионита, считая на сухое вещество; фракция ионита < 0.25 мм.

Способ, описанный в монографии [6, стр. 89], является вполне приемлемым для определения обменной емкости ионитов, содержащих SO_3H - и $COOH$ -группы, однако не дает возможности для количественного определения ионогенных групп в сульфофенольных ионитах (табл. III.14, графа 2). Увеличение времени реакции ионитов со щелочью до двух суток мало изменяет результаты реакции (графа 3).

Способ, предложенный в работе [42], где рекомендуется на 1 г ионита брать 50 мл 0.1 н. NaOH (5 мг-экв.), может дать для

Таблица III.14

Сравнительные результаты определения полной обменной емкости ионитов ($E_{SO_3H} + OH$) действием 0.1 н. NaOH по различным методикам [41]

Марка ионита	Обменная емкость (в мг-экв./г), определенная действием на 1 г ионита (считая на сухое вещество)			
	200 мл раствора в продолжение 1 суток [6, стр. 89], COE^{NOOH}	200 мл раствора в продолжение 2 суток, COE^{NOOH}	50 мл раствора в продолжение 1 суток [42], COE^{NOOH}	200 мл раствора в 1.7 н. NaCl в продолжение 4 суток, $E_{SO_3H} + OH$ [41]
Вофатит Р КУ-4 Цуолит С-3 СНФ СН	4.64	4.73	3.66	5.93
	5.09	5.09	3.92	6.18
	5.82	—	—	6.75
	6.12	6.11	4.41	6.95
	6.49	6.43	4.53	6.92

сульфофенольных ионитов лишь еще более низкие величины (графа 4).

Таким образом, указанные способы обеспечивают получение некоторых условных характеристик, но не значений полной обменной емкости, соответствующих состоянию предельного насыщения обмениваемыми ионами всех способных к ионному обмену активных групп [43, стр. 23]. Следует отметить, что не все фенольные гидроксили, содержащиеся в сульфофенольных ионитах, оказываются способными к ионному обмену с образованием фенолятов даже в описанных в работе [41] условиях определения обменной емкости (см. гл. II).

Была также предпринята попытка определения фенольных гидроксилов в сульфофенольных ионитах по способу Верлея: ацетилированием с помощью смеси уксусного ангидрида и пиридина [44]. Известно, что подобные опыты дали удовлетворительные результаты для очень тонко измельченных [45, стр. 168] или сохранивших до известной степени способность к набуханию [46] фенолальдегидных смол в стадии С или В. Описание опытов ацетилирования сульфофенольных ионитов содержится в статье [47].

В табл. III.15 приведен элементарный состав некоторых сульфофенольных ионитов. Содержание кислорода в ионитах вычислено по результатам определения в них функциональных групп, в том числе и фенольных гидроксилов. Для двух ионитов сопоставлены содержания кислорода в фенольных гидроксилах по результатам определений с помощью двух методов: ацетилирования и обратного титрования избытка щелочи после действия на ионит

Содержание кислорода в сульфофенольных ионообменных смолах по результатам элементарного анализа и определений функциональных групп [47]

Марка ионита	Условия получения ионита		Результаты элементарного анализа, вес. %				Содержание ОН-групп, вес. %		Кислород, в % от веса ионита							
	количество CH_2O , в молях на моль поволака (397 г.)	температура и время нагревания геля, °ч	Q_C	Q_H	Q_S	Q_O по разности (a)	определен по способу ацетилирования [46]	определен по способу обратного титрования [39]	Q'_O в группах SO_3H — OSO_3 ,	Q''_O определено по способу ацетилирования Q_O	Q'''_O определено по способу обратного титрования Q_O	$Q'_O + Q''_O = \alpha$	$Q'_O + Q'''_O = \beta$	$a - \delta$	$a - \sigma$	
СНФ	1	100/16	3.7	55.56	4.31	12.31	27.82	9.73	7.00	18.46	9.15	6.60	27.61	25.06	0.21	2.76
СНФ	2	100/16	2.4	62.23	4.11	9.47	24.09	9.11	—	14.20	8.60	—	22.80	—	1.29	—
СНФ	4	100/16	1.6	67.09	4.53	6.51	21.87	9.54	7.23	9.76	8.98	6.82	18.74	16.58	3.10	5.29
СИ	1	100/4	2.8	52.79	3.26	14.51	29.44	6.39	—	21.76	6.02	—	27.78	—	1.66	—
СН	1	160/8	1.5	51.84	3.03	14.64	30.49	5.22	—	24.95	4.91	—	26.86	—	3.63	—

0.1 н. NaOH в 1.7 н. NaCl [41]. Из табл. III.15 видно, что для сульфоноволачных ионитов СНФ и СН содержания кислорода по данным элементарного анализа и по результатам определения функциональных групп различались тем в большей степени, чем меньшей набухаемостью отличались иониты. Способ ацетилирования по Верлею, очевидно, дает возможность с несколько большей полнотой производить определение фенольных гидроксилов в сульфофенольных ионитах, чем способ «обратного титрования». Однако, по-видимому, количественного замещения гидроксилов в ионитах рассматриваемых типов не было ни в том, ни в другом случае.

Наряду с сульфогруппами и фенольными гидроксилами в сульфофенольных ионитах могут присутствовать небольшие количества карбоксильных групп, возникновение которых можно предвидеть как результат вторичных процессов деструкции цепей макромолекул и окисления продуктов распада [48].

Кроме того, обычные методы определения карбоксильных групп применительно к сульфофенольным ионитам не в достаточной степени точны ввиду присутствия в ионитах фенольных гидроксилов, которые могут вступать в реакции при таких значениях pH (около 9), когда еще не все COOH-группы оттитрованы.

Если сульфофенольные иониты содержат карбоксильные группы, то по способу, описанному в статье [41], они определяются вместе с SO₃H-группами при исследовании ионитов в H-форме или вместе с OH-группами при исследовании ионитов, переведенных в Na-форму. При определении $E_{SO_3H+COOH}$ ионитов по методу прямого титрования их раствором едкого натра в присутствии ацетата натрия и фенолфталеина [14, 15] наряду с SO₃H-группами частично должны вступать в реакцию фенольные гидроксили.

Для указанных в работе [12] образцов ионитов СН и КУ-1 были проведены параллельные определения обменной емкости в статических (I, II) и в динамических (III) условиях (табл. III.16). Определение обменных емкостей E_{SO_3H} и $E_{SO_3H+COOH}$ проводили с помощью известного метода [12, 13] с применением растворов NaCl и CH₃COONa (опыты Ia и Ib). О неточности определения COOH-групп в присутствии фенольных OH-групп было уже упомянуто.

Для определения обменной емкости, отвечающей содержанию в ионитах всех способных к реакции обмена активных групп ($E_{SO_3H+COOH+OH}$), по методике, описанной в статье [41], использовались иониты в H-форме (опыт IIa). В тех же условиях проводили определения обменной емкости, отвечающей содержанию в ионитах COOH- и OH-групп ($E_{COOH+OH}$) и OH-групп (E_{OH}), причем применяли образцы ионитов, предварительно переведенных в Na-форму путем обработки в динамических условиях 0.5 н. NaCl и соответственно в тех же условиях — 0.5 н. CH₃COONa (опыты IIb и IIc).

Сравнительные результаты определения обменной емкости сульфофенольных ионитов в статических и динамических условиях [12]

Опыт	Ионогенные группы (определенные непосредственно или по разности)	Обменная емкость ионитов, мг-экв./г	
		CH	KY-1
Ia	SO ₃ H	2.65	2.25
Iб—Ia	COOH	0.99	0.72
Iб	SO ₃ H + COOH	3.64	2.97
IIa—IIб	SO ₃ H	2.72	2.19
IIб—IIв	COOH	0.72	0.49
IIв	OH	2.46	3.61
IIa	SO ₃ H + COOH + OH	5.90	6.29
IIб	COOH + OH	3.18	4.10
IIIa	SO ₃ H	2.69	2.21
IIIa (з)	SO ₃ H	2.53	2.19
IIIб—IIIa	COOH	0.82	0.60
IIIв—IIIб	OH	2.37	4.03
IIIв	SO ₃ H + COOH + OH	5.88	6.70
IIIб	SO ₃ H + COOH	3.51	2.81
IVa	COOH	0.88	0.46
IVб	COOH	0.73	0.62
IVв	OH	2.45	—
Средние значения	SO ₃ H	2.69	2.21
	COOH	0.83	0.58
	OH	2.43	—

Определения обменной емкости ионитов в динамических условиях проводили путем последовательной обработки ионитов 0.5 н. NaCl, CH₃COONa и 0.1 н. NaOH в 1.7 н. NaCl с промежуточной регенерацией образующихся Na-форм ионитов 2 н. HCl (опыты IIIa, IIIб, и IIIв). Опыты проводили с одним и тем же образцом (исходная навеска 2 г воздушно-сухого ионита), помещенным на воронку с пористой пластинкой. Раствор пропускали со скоростью 100 мл/час. (при контроле на полноту обмена), собирали в мерную колбу емкостью 1 л, откуда брали аликовую часть для титрования. По результатам опытов IIIa, IIIб и IIIв вычисляли обменные емкости E_{SO_3H} , $E_{SO_3H+COOH}$ и $E_{SO_3H+COOH+OH}$.

Образцы ионитов, после завершения опыта IIIв, переведенные в H-форму и промытые, обрабатывали в динамических условиях 0.5 н. NaCl для переведения в Na-форму по SO₃H-группам. Регенерацию ионита не производили и ограничивались промывкой

его водой (при контроле на содержание Cl-ионов). Затем пропускали 0.5 н. CH_3COONa в условиях опытов IIIб (опыт IVа) и в заключение без промежуточной регенерации ионита после промывки его метанолом или водой — 0.1 н. NaOH в 1.7 NaCl в условиях опыта IIIв (опыт IVв). По результатам опытов IVа, IVв вычисляли $E_{\text{соон}}$ и $E_{\text{он}}$. $E_{\text{соон}}$ определяли также дополнительно путем пропускания раствора CH_3COONa через отдельную навеску ионита, переведенного в Na-форму обработкой 0.5 н. NaCl (опыт IVб).

Кроме всех перечисленных опытов, определяли $E_{\text{SO}_3\text{H}}$ путем установления зольности ионита, насыщенного ионами натрия после пропускания 0.5 н. NaCl [опыт IIIа (з)].

Сульфогруппы настолько отличаются по силе от карбоксильных, тем более от фенольных OH-групп, что количественное определение их в присутствии указанных групп не составляет труда (опыт Iа) [12—15]. Если титрование ионита в H-форме проводится в присутствии ацетата натрия и фенолфталеина, то должны полностью оттитровываться SO_3H - и COOH-группы и частично фенольные OH-группы, в меньшей степени отличающиеся по силе от COOH-групп, чем последние отличаются от SO_3H -групп.

Результаты опыта Iб и вычисленная разность Iб—Iа должны быть завышенными по сравнению со значениями обменной емкости, отвечающими содержанию в ионитах $(\text{SO}_3\text{H} + \text{COOH})$ - и, соответственно, COOH-групп.

Определение фенольных групп в ионитах путем прямого титрования щелочью принципиально возможно, но OH-группы реагируют со щелочью очень медленно по сравнению с более сильными группами, и титрование может принять чрезвычайно затяжной характер.

Полную обменную емкость любых катионаобменных смол, в том числе слабокислотных, отвечающую содержанию в ионитах всех способных к ионному обмену групп, можно определить путем действия на навеску смолы избыточного, по сравнению со стехиометрическим, количества раствора щелочи и, по отделении прореагировавшей смолы, титрования не вошедшей в реакцию щелочи. Конечно, поскольку образующаяся соль также нерастворима, как и сама кислота, реакция образования соли будет замедленной, осложняясь явлениями диффузии.

Гетерогенная среда осложняет ионную реакцию, в гомогенной среде проходящую практически моментально. При введении сразу избытка щелочи образование вполне замещенной соли произойдет все же значительно скорее, чем в случае постепенного прибавления щелочи по мере израсходования предыдущей партии, т. е. путем титрования нерастворимой кислоты щелочью.

Достаточно точными следует считать результаты опытов Iа ($E_{\text{SO}_3\text{H} + \text{соон} + \text{он}}$) и Iб ($E_{\text{соон} + \text{он}}$), а также вычисленное по указанным результатам значение $E_{\text{SO}_3\text{H}}$ (Iа—Iб), близкое к $E_{\text{SO}_3\text{H}}$.

полученному в опыте Ia. Результаты опыта IIв ($E_{\text{он}}$) следует, очевидно, считать несколько заниженными, так как в опыте использовали ионит в Na-форме, полученный действием на ионит в H-форме раствором ацетата натрия. В соответствии с этим получено значение $E_{\text{соон}}$ (IIб—IIв) должно быть завышенным. В опытах определения обменной емкости ионитов в динамических условиях более точными следует считать результаты опытов IIIa и IIIb (т. е. $E_{\text{so}_3\text{H}}$ и $E_{\text{so}_3\text{H}+\text{соон}+\text{он}}$).

Результаты опытов IIIб ($E_{\text{so}_3\text{H}+\text{соон}}$) и IVa ($E_{\text{соон}}$), очевидно, являются завышенными, но разность этих величин ($E_{\text{so}_3\text{H}+\text{соон}} - E_{\text{соон}}$) близка к результатам всех опытов непосредственного определения $E_{\text{so}_3\text{H}}$ [Ia, IIIa, IIIa (з)], а также к $E_{\text{so}_3\text{H}}$, вычисленной по разности IIa—IIб.

При пропускании 0.1 н. раствора NaOH, полученного растворением NaOH в 1.7 н. растворе NaCl, через ионит в H-форме (опыт IIIв) достигается полное насыщение способных к ионному обмену групп (точно так же, как это наблюдалось в опыте IIa).

Скорость проведения опытов III и IV в динамических условиях (100 мл в 1 час) была достаточной для обеспечения ионного обмена с участием COОН- и OH-групп. Следует считать завышенными значения $E_{\text{соон}}$, полученные в опытах IVa и IVb и вычисленные по разности результатов опытов IIб—IIIa. Соответственно заниженными должны быть значения $E_{\text{он}}$, полученные в опыте IVв, а также вычисленные по разности IIIв—IIб.

Таким образом, для определения $E_{\text{so}_3\text{H}}$ сульфофенольных ионитов можно пользоваться методами прямого и обратного титрования и динамическими методами. В способе Ia следует придерживаться методики, описанной в статье [12, 13], где в отличие от статей [14, 15] указывается, что необходимо производить титрование ионита до получения устойчивой переходной окраски индикатора (а не ограничиваться первыми 15 мин. титрования).

Значения $E_{\text{so}_3\text{H}}$, полученные в опыте Ia, близки к значениям, полученным в опыте IIIa, проведенном в динамических условиях при малой скорости фильтрования раствора и контролируемой ионите поглощении, а также к значению $E_{\text{so}_3\text{H}}$, вычисленному по разности результатов обратного титрования в опытах Ia и IIб.

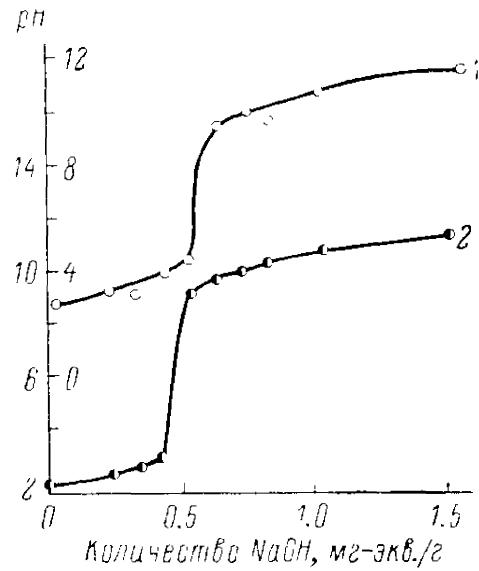


Рис. III.3. Кривые потенциометрического титрования ионитов СН (1) и КУ-1 (2) [13].

Продолжительность взаимодействия NaOH (0.1 н. NaOH в 1 н. NaCl; общий объем 50 мл) с ионитом (0.2 г воздушно-сухого ионита) 6 суток.

Обменную емкость, отвечающую содержанию в ионитах всех ионогенных групп, как было показано в работе [12], можно определять как методом обратного титрования (IIа), так и в динамических условиях (IIв.) В том и другом случае применялся 0.1 н. NaOH в 1.7 н. NaCl.

Результаты опытов определения $E_{\text{Соон}}$ (непосредственно или по разности) следует считать несколько завышенными, соответственно значения $E_{\text{он}}$ — заниженными. В действительности, по-видимому, содержание карбоксильных групп в ионитах очень невысокое.

Кривые потенциометрического титрования по методу [49] ионитов СН и КУ-1 (рис. III.3) [12], а также инфракрасные спектры, полученные для тех же образцов [12], в лучшем случае могут свидетельствовать лишь об очень небольшом содержании COOH-групп в ионитах.

Л и т е р а т у р а

1. И. Э. Апельцин, В. А. Клячко, Ю. Ю. Лурье, А. С. Смирнов. Иониты и их применение. Стандартгиз, М., 1949.
2. А. А. Васильев, ЖПХ, 30, 1022, 1957.
3. С. Фишер, Р. Кунин. В сб.: Аналитическая химия полимеров. Под ред. Г. Клайна. Пер. с англ. под ред. А. П. Крешкова. ИЛ, М., 1963.
4. ГОСТ 10898-64. Иониты; методы физико-химических испытаний. Внесен Гос. комит. хим. пром. при Госплане СССР.
5. H. A. Shah, S. J. Bafna, J. Indian Chem. Soc., 29, 187, 1952.
6. К. М. Салладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов. Ионообменные высокомолекулярные соединения. Госхимиздат, М., 1960.
7. ГОСТ 5695-52. Ионообменывающие органические вещества; методы испытаний. Внесен АН СССР.
8. J. Jurkiewicz, Prace badawcze glowne Inst. Gorn. Kommunikat., 75, 1950; F. Polak, E. Bortel, Zesz. Nauk. Uniw. Jag., Pr. chem. Z., 6, 77, 1961.
9. Д. И. Рябчиков, И. К. Цитович. Ионообменные смолы и их применение. Изд. АН СССР, М., 1962.
10. ГОСТ 10897-64. Иониты; методы определения обменной емкости в статических условиях. Внесен Гос. комит. хим. пром. при Госплане СССР.
11. Е. В. Егоров, Д. Д. Новиков. Действие ионизирующих излучений на ионообменные материалы. Атомиздат, М., 1965.
12. А. А. Васильев, ЖПХ, 40, 1101, 1967.
13. А. М. Васильев, Л. А. Васильева, А. А. Васильев, Тр. Казанск. хим.-техн. инст., вып. 22, 1967, стр. 33.
14. А. А. Ваншейдт, А. А. Васильев, О. И. Охрименко, Г. А. Петрова. В сб.: Хроматография, Изд. ЛГУ, 1956, стр. 51.
15. А. А. Ваншейдт, А. А. Васильев, О. И. Охрименко. В сб.: Теория и практика ионообменных материалов, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 110.
16. N. E. Torr, K. W. Perrin, J. Chem. Soc., 1949, 3299.
17. А. А. Васильев, Т. С. Цыганкова, ЖПХ, 41, 2261, 1968.
18. О. Самуэльсон. Ионообменные разделения в аналитической химии. Пер. с англ. под ред. С. М. Черноброва. Изд. «Химия», М., 1966.

19. А. А. Васильев, Т. С. Цыганкова, В. С. Матросова. ЖПХ (в печати).
20. М. О. Коршун, Н. Э. Гельман. Новые методы элементарного микроанализа. Госхимиздат, М., 1949.
21. Р. Куинн, Р. Майерс. Ионообменные смолы. ИИ, М., 1952.
22. S. Fisher, R. Kupin, Anal. Chem., 27, 1191, 1955.
23. А. А. Васильев, ЖПХ, 32, 297, 1959.
24. ГОСТ 5695-51. Катиониты; методы определения качественных показателей. Внесен Мин. электростанций СССР.
25. ГОСТ 5695-53. Ионообменные вещества; методы испытаний. Внесен Мин. электростанций СССР.
26. F. Polak, E. Bortel. Zesz. Nauk. Univ. Jag., Pr. chem. Z., 6, 77, 1961.
27. А. А. Васильев, Т. С. Цыганкова, В. С. Матросова. В сб.: Ионый обмен и иониты, изд. «Наука», Л. 1970, 100.
28. E. Bortel, Zesz. Nauk. Univ. Jag., 6, 55, 1961.
29. E. R. Tompkins, J. Chem. Educ., 26, 32, 1949.
30. А. М. Васильев, Л. А. Васильева, А. А. Васильев, Тр. Казанс. хим.-техн. инст., вып. 22, 1957, стр. 42.
31. А. А. Васильев, В. А. Орестова, Н. А. Николаева, ЖПХ, 32, 2650, 1959.
32. И. Скондак. Автореф. канд. дисс. ЛТИ им. Ленсовета, 1965.
33. Ф. Тредвел. Курс аналитической химии. Т. 2. Пер. с англ. ОНТИ, М.—Л., 1931.
34. G. J. Mogailli, J. rech. centre nat. rech. Sci. Lab. Bellevue (Paris), 26, 277, 1954.
35. G. J. Mogailli, C. r., 232, 332, 1951.
36. T. J. Rabek. Teoretyczne podstawy Syntezy polielektrolitow i wymieniaczy jonowych. P. W. Nauk, Warszawa, 1960.
37. D. A. Isăcescu, S. Păucescu, G. Furnică, Acad. R. P. R., Studii și cercet. de chimie, 5, 655, 1957.
38. М. Н. Цыпкина, Г. И. Махновецкая, В. В. Сергеева, ЖПХ, 35, 2440. 1962.
39. Е. А. Матерова, С. Б. Евишина, Е. И. Цубина, Уч. зап. ЛГУ, Сер. хим., вып. 12, 1953, стр. 93.
40. В. Е. Плющев, Л. И. Комиссарова, Г. П. Кузнецова, Тр. Моск. инст. тонк. хим. техн., вып. 7. 1958, стр. 59.
41. А. А. Васильев, В. С. Матросова, ЖПХ, 37, 2493, 1964.
42. Е. Б. Тростянская. В сб.: Ионый обмен и его применение. Изд. АН СССР, М., 1962.
43. К. М. Ольшанова, М. А. Потапова, В. Д. Кошловая, Н. М. Морозова. Руководство по ионообменной разделительной и осадочной хроматографии. Изд. «Химия», М., 1965.
44. A. Verley, F. Bolting, Ber., 34, 3354, 1901.
45. K. Hultsch. Chemie der Phenolharze. Berlin, 1950.
46. А. А. Ваншайдт, Н. Н. Кузнецова, Хим. пром., № 7, 837, 1954.
47. А. А. Васильев. В сб.: Ионый обмен и иониты, изд. «Наука», Л., 1970, 104.
48. P. R. E. Kressman, J. A. Kitchener, J. Chem. Soc., 1949, 1190.
49. Б. П. Никольский, В. И. Пармонова, Усп. хим., 8, 1535, 1939.

О ГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
П р е д и с л о в и е	3
Список обозначений	7
Г л а в а I. Синтез ионитов путем полимеризации непредельных сульфокислот или сульфирования полимеризационных соединений	10
I. 1. Иониты на основе линейных полимеров и сополимеров стирола	12
Иониты на основе сополимеров стирола и бутадиена	12
Иониты на основе линейных полимеров стирола	26
I. 2. Алифатические иониты, получаемые полимеризацией непредельных сульфокислот или сульфированием полимерных углеводородов и их производных	36
Иониты на основе винилсульфокислоты и других ненасыщенных алифатических сульфокислот	36
Иониты на основе полиэтилена и других полиолефинов	39
Иониты на основе поливинилхлорида	56
Иониты на основе поливинилового спирта	79
Литература	91
Г л а в а II. Синтез сульфокислотных ионитов путем поликонденсации и на основе продуктов поликонденсации	97
II. 1. Иониты на основе сульфокислот фенола и их производных	99
Иониты на основе <i>n</i> -фенолсульфокислоты и формальдегида	99
Иониты на основе <i>o</i> - и <i>m</i> -фенолсульфокислоты и формальдегида	126
Иониты на основе гомологов фенола и многоатомных фенолов, содержащих сульфогруппу в ароматическом ядре. Электроно-ионообменные полимеры	137
Метиленсульфокислотные фенолформальдегидные иониты	142
Иониты на основе продуктов поликонденсации фенолов с сульфирированными альдегидами и кетонами	150
Сульфокислотные иониты на основе продуктов поликонденсации простых эфиров фенола с формальдегидом	155
II. 2. Сульфокислотные иониты на основе термопластичных и термореактивных продуктов поликонденсации фенола с формальдегидом	163

Сульфокислотные иониты на основе термопластичных фенолформальдегидных полимеров (новолачных смол)	163
Сульфокислотные иониты на основе термопластичных продуктов поликонденсации простых эфиров фенолов с формальдегидом	185
Сульфокислотные иониты на основе термореактивных фенолформальдегидных полимеров (резольных смол)	190
II.3. Ионитовые мембранны на основе сульфокислот фенола и их производных	191
II.4. Предполагаемые механизмы образования и структура ионообменных сорбентов на основе продуктов сульфирования фенола и полиметиленполифенолов	195
О возможных путях образования сульфофенолформальдегидных ионитов, содержащих сульфогруппу в ядре	195
О функциональных группах и главных структурных звеньях	212
II.5. Сульфокислотные иониты на основе ароматических углеводородов и полиуглеводородов	241
II.6. Сульфокислотные иониты на основе различных производных ароматических углеводородов и другие поликонденсационные иониты	250
Иониты на основе сульфокислот диарилсульфонов и диарилоксидов или на основе продуктов поликонденсации диарилсульфонов и диарилоксидов с формальдегидом.	250
Ионообменные полимеры на основе полиариленхинонов	255
II.7. Сульфокислотные иониты на основе различных гетероцепочных полимеров	258
Литература	259
Г л а в а III. Определение ионогенных групп в сульфокислотных ионитах	269
III.1. Методы количественного определения сульфогрупп в ионитах	271
III.2. Определение слабокислотных ионогенных групп и полной обменной емкости сульфофенолформальдегидных ионитов	286
Литература	296

Алексей Алексеевич Васильев

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ
НЕРАСТВОРИМЫХ СУЛЬФОКИСЛОТ
(сульфокислотных ионитов)

Утверждено к печати

Институтом высокомолекулярных соединений
АН СССР

Редактор издательства В. А. Станкевич

Художник Д. С. Данилов

Технический редактор М. Н. Кондратьева

Корректоры В. В. Аствацатурова
и Е. А. Гинстлишг

Сдано в набор 17/V 1971 г. Подписано к пе-
чати 2/XI 1971 г. Формат бумаги 60×90¹/₁₆.
Печ. л. 18⁷/₄=18.75 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 21.16
Изд. № 4695. Тип. зак. № 29. М-43389.
Тираж 2000. Бумага № 2. Цена 1 р. 66 к.

Ленинградское отделение издательства «Наука»
199164, Ленинград, Менделеевская лин., д. 1

1-я тип. издательства «Наука». 199034,
Ленинград, 9 линия, д. 12