

Die thermische und chemische Stabilität eines Sulfoniumharzes

VON KARL BERGER

Mit 11 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird ein Anionenaustauscherharz auf Polystyrolbasis mit funktionellen Sulfoniumgruppen auf seine thermische und chemische Stabilität untersucht. Das Harz ist temperatur- und alkaliempfindlich. Gegenüber Mineralsäuren ist es beständig.

Einleitung

Die Forderung bei der Herstellung von Ionenaustauschmaterialien geht dahin, Produkte zu schaffen, die den jeweiligen Ansprüchen gerecht werden. Auf dem Gebiet der Anionenaustauscher hat man mit den stark basischen Harzen auf der Grundlage von quaternären Ammoniumgruppen ein ausgezeichnetes Material in der Hand. Es bestand die Aufgabe, zu untersuchen, wie sich Harze verhalten, die als funktionelle Gruppen eine andersartige Oniumstruktur haben. Es war somit naheliegend, ein Harz mit Sulfoniumgruppen herzustellen und zu untersuchen. Zur Zeit ist ein holländisches Patent bekannt¹⁾, das ein Harz mit Sulfoniumgruppen, hergestellt durch Kondensation von Trianisolsulfoniumchlorid mit Formaldehyd, beschreibt. LINDENBAUM²⁾ hat die Eigenschaften dieses Harzes untersucht. KAWABE³⁾ beschreibt, wie aus einer Zentralblattnotiz hervorgeht, ein Sulfoniumharz auf Polystyrolbasis. Danach soll das Sulfoniumharz bessere Eigenschaften besitzen, als IRA-400. Eine Übersetzung des Originaltextes konnte leider noch nicht erhalten werden.

Diese Arbeit untersucht die thermische und chemische Stabilität eines Sulfoniumharzes auf Polystyrolgrundlage.

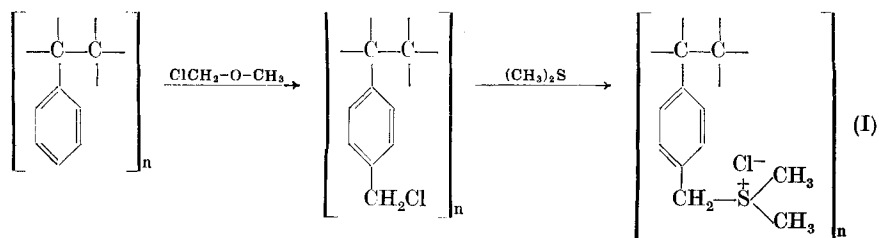
¹⁾ H. P. 72245 (1951).

²⁾ LINDENBAUM, J. physic. Chem. **62**, 995 (1958).

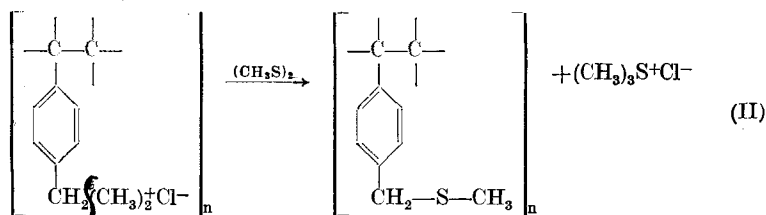
³⁾ KAWABE, Chem. Zbl. **1959**, 242.

Synthese

Als Harzmatrize wurde chlormethyliertes vernetztes Polystyrol verwandt, das durch Suspensionspolymerisation von Styrol und DVB hergestellt wurde. Das Verhältnis organische Phase zu wäßriger betrug 1:3. Suspensionsstabilisator war Magnesiumhydroxyd, Katalysator Dibenzoylperoxyd. Das Kopolymerisat hatte im Durchschnitt eine Korngröße von 0,5–1,0 mm Durchmesser. Der Vernetzungsgrad bezog sich auf Prozent DVB. Das Kopolymerisat wurde mit Monochlormethyläther in Gegenwart von Zinntetrachlorid bei 58 °C umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug, bei einem Verhältnis von Äther/Polymerisat von 4:1, zwei Stunden. Auf Grund der guten Quellfähigkeit von Monochlormethyläther konnte auf eine Vorquellung verzichtet werden. Das mit Aceton ausgewaschene Produkt wurde mit Dimethylsulfid umgesetzt.



Durch das zentrale positivgeladene Schwefelatom entsteht eine Oniumstruktur mit stark basischen Eigenschaften. Die Reaktionstemperatur der Umsetzung soll nicht mehr als 20 °C betragen, da bei höheren Temperaturen Umlagerungen der gebildeten Sulfoniumgruppen begünstigt werden. Bei der Umsetzung von Dimethylsulfid mit chlormethyliertem Harz arbeitet man zweckmäßig in verdünnten Konzentrationen, da bei höheren Konzentrationen durch Nebenreaktionen Thioäther gebildet werden, wahrscheinlich durch Alkylierung nach folgender Gleichung:



Das Harz hat einen ausgeprägten monofunktionellen Charakter. Das geht deutlich aus der pH-Titrationskurve (Abb. 1) hervor. Zum Vergleich wurde eine pH-Titrationskurve von IRA-400 angefertigt. Die

Kurve zeigt, daß das Sulfoniumharz einen sehr steilen Umschlag im Äquivalenzpunkt hat, der für den ausgeprägten monofunktionellen

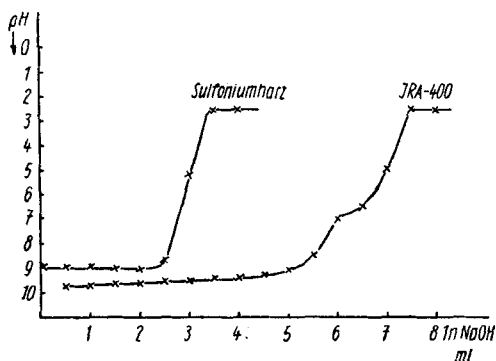


Abb. 1. pH-Titrationskurven

Charakter des Harzes spricht. IRA-400 zeigt einen Knick in der Kurve, der auf einen Anteil schwach basischer Gruppen schließen läßt.

Das Sulfoniumharz dürfte sich bei geeigneten Bedingungen ausgezeichnet für analytische Zwecke verwenden lassen. Der größte Nachteil des Harzes liegt in der geringen Stabilität gegenüber Alkalien.

Thermische Stabilität des Sulfoniumharzes

Um die thermische Stabilität festzustellen, wurde ein Harz mit folgenden Kenndaten untersucht: Kapazität 2,93 mval/g tr. Harz,

Tabelle 1
Thermische Stabilität
eines Sulfoniumharzes
Kapazität 2,93 mval/g tr. Harz,
11,8% Schwefel 7% DVB, Chloridform

Temperatur °C	Schwefel %	Cl-Kapazität mval/g tr. Harz
65	10,7	1,79
78	10,1	1,60
87	6,4	0,14
100	6,4	0
110	6,2	0
118	6,1	0
129	6,0	0
140	6,2	0

11,8% Schwefel, Vernetzungsgrad 7% DVB. Das Harz lag in der Chloridform vor. Es wurde in einem Trockenschrank jeweils 8 Stunden einer bestimmten Temperatur ausgesetzt. Nach der thermischen Belastung wurde das Produkt im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet. Danach war das Harz praktisch frei von Feuchtigkeit. Der Schwefelgehalt des Harzes wurde nach SCHÖNIGER⁴⁾ bestimmt. Die Chloridkapazität konnte durch Austausch von Chloridionen durch Sulfationen und dann durch Titration

der ausgetauschten Chloridionen bestimmt werden. Tab. 1 zeigt die erhaltenen Werte.

Bei 65 °C ist eine starke Abnahme der Kapazität zu verzeichnen, ab 87 °C ist die Kapazität praktisch gleich Null. Der Endschwefelwert

⁴⁾ SCHÖNIGER, Mikrochem. Acta 1956, 869–876.

wurden, in einen Kolben eingewogen und mit Lauge bzw. mit Säure versetzt, in einem Thermostaten erhitzt. Periodisch nach 5 Tagen wurde eine Probe entnommen und davon der Schwefelgehalt bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abb. 2–10 zusammengefaßt.

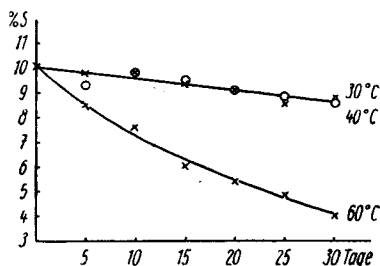


Abb. 2. Stabilität eines Sulfoniumharzes in Wasser

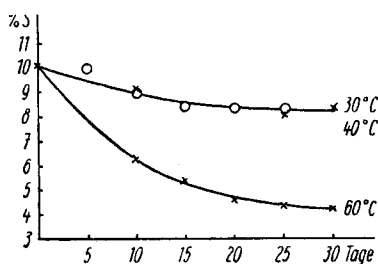


Abb. 3. Stabilität eines Sulfoniumharzes in 30%iger H₂O₂

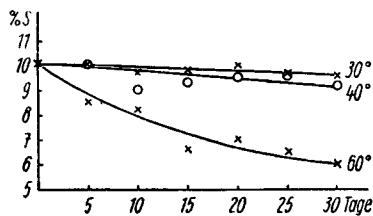


Abb. 4. Stabilität eines Sulfoniumharzes in 2n HCl

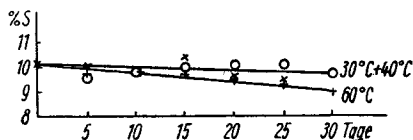


Abb. 5. Stabilität eines Sulfoniumharzes in 4n HCl

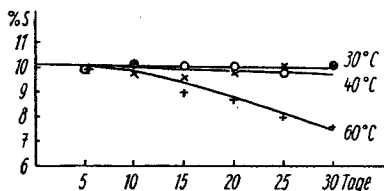


Abb. 6. Stabilität eines Sulfoniumharzes in 2n H₂SO₄

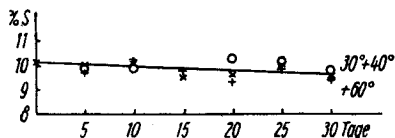


Abb. 7. Stabilität eines Sulfoniumharzes in 4n H₂SO₄

Die Untersuchungen zeigen, daß die Sulfoniumharzaustauscher gegenüber Alkalien empfindlich sind. Die Hydroxylionen haben dabei einen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf. GLEAVE⁶⁾ untersuchte die Kinetik der Spaltung von Sulfoniumverbindungen. Er fand, daß die Sulfoniumspaltung einmal bimolekular (S_N1) und einmal monomolekular (S_N2) verläuft. Weiter wies er nach, daß durch die Einwirkung verschiedener Gruppen bzw. Reagenzien auf die Sulfoniumspaltung ein Mechanismuswechsel von S_N2 nach S_N1 stattfindet. Die Ursache dafür liegt in den Erscheinungen der Hyperkonjugation

⁶⁾ J. L. GLEAVE, J. chem. Soc. (London) 1935, 236—244.

und der Induktion, die durch Alkylgruppen hervorgerufen werden. Die gleiche Erscheinung wird durch verschiedene Anionen hervorgerufen. Durch Änderung der Basizität kann deshalb Mechanismuswechsel eintreten. Der nucleophile Charakter des Reagens begünstigt den Me-

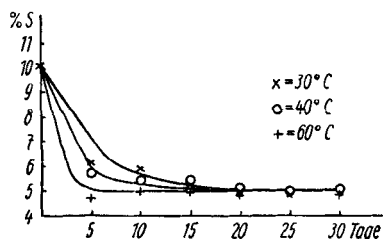


Abb. 8. Stabilität eines Sulfoniumharzes in 2n NaOH

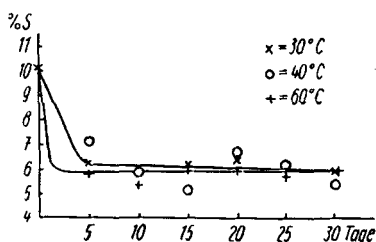


Abb. 9. Stabilität eines Sulfoniumharzes in 4n NaOH

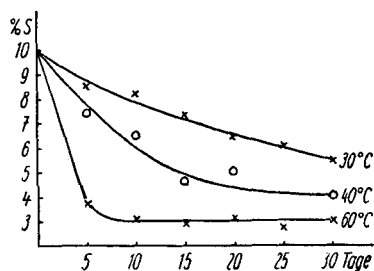


Abb. 10. Stabilität eines Sulfoniumharzes in gesättigter Sodalösung

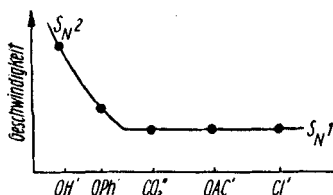
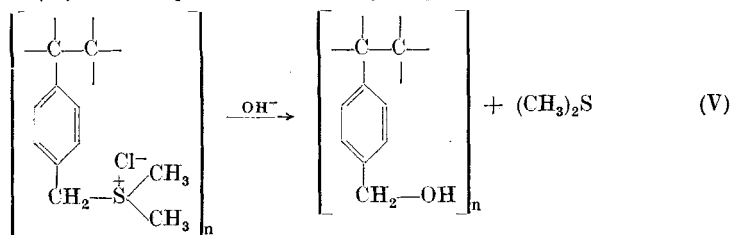


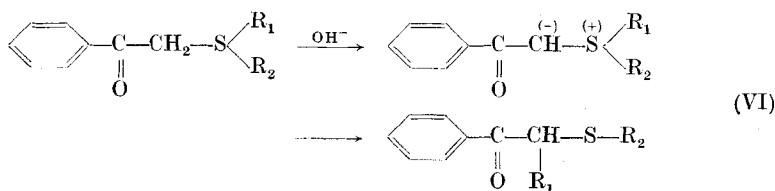
Abb. 11. Geschwindigkeitsdiagramm

chanismus S_N2 auf Kosten von S_N1. Abb. 11, die der Arbeit von GLEAVE entnommen wurde, zeigt den Mechanismuswechsel bei Anwendung verschiedener Anionen. Man sieht, daß eine hohe Hydroxylionenkonzentration den S_N2-Mechanismus begünstigt.

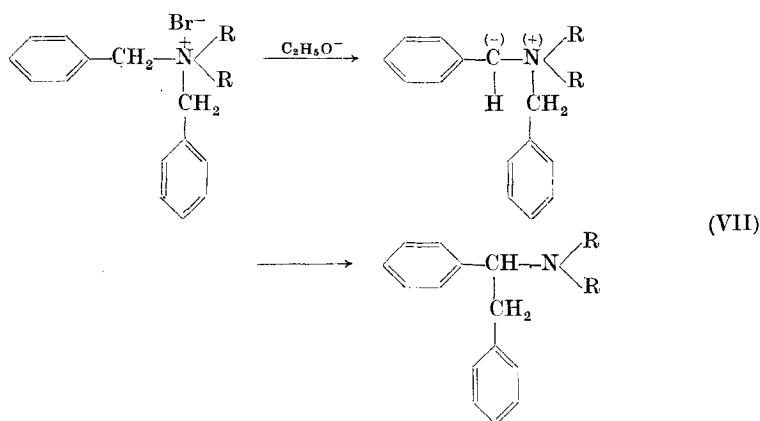
Ähnliche Verhältnisse müssen auch bei der Spaltung der Sulfoniumgruppen im Austauscherharzgerüst vorliegen, da auch hier der Reaktionsverlauf von der Hydroxylionenkonzentration abhängt. In dem von GLEAVE angeführten Beispiel wird das Trimethylsulfoniumion in Methanol und Dimethylsulfid gespalten. Im Falle des Austauscherharzes wird analog Gl. (V) Dimethylsulfid und Polyvinylbenzylalkohol gebildet.



Durch Umlagerung der Sulfoniumgruppe entsteht, neben der Reaktion nach Gl. (V), Thioäther, der mit steigender OH-Ionenkonzentration zunimmt. H. BÖHME⁷⁾ hat die Spaltung von Phenacylsulfoniumion in Alkalien untersucht. Durch Umlagerung der Sulfoniumgruppe entstand Phenylacetylthioäther:



Die Umlagerung kommt durch die negativierende Wirkung der zwei Substituenten an der Methylengruppe dadurch zustande, daß ein Proton abgespalten wird. Das entstandene Zwitterion isomerisiert sich durch Wanderung eines Alkylrestes zu Thioäther. Diese Art der Umlagerung ist bekannt unter dem Namen STEVENS-Umlagerung. Dimethyl-dibenzyl-ammoniumbromid läßt sich mit geeigneten Protonenacceptoren wie Phenyllithium in ein Ylid überführen⁸⁾. Das Ylid, als nicht isolierbare Zwischenverbindung, lagert sich unter Wanderung eines kationischen Benzylrestes in das Dimethyl-amino-dibenzyl um:

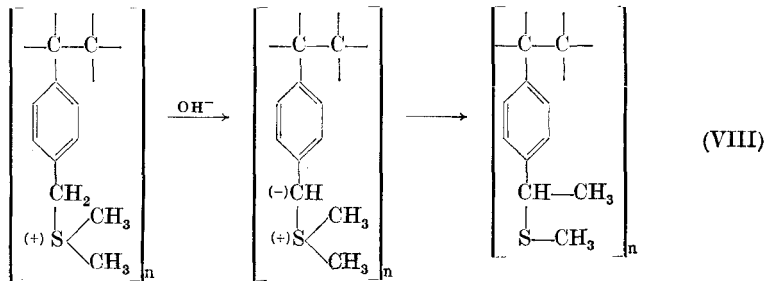


Dabei bildet sich wahrscheinlich intermolekular ein Dreiering aus, der energetisch für die Umlagerung verantwortlich ist.

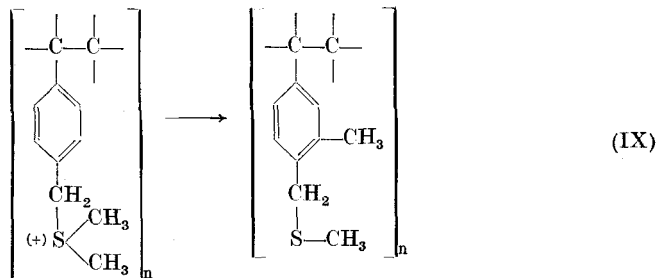
⁷⁾ H. BÖHME, Chem. Ber. **82**, 426—432 (1949).

⁸⁾ G. WITTIG u. a., Ann. **555**, 133 (1943); **560**, 116 (1948); **572**, 1 (1951).

Analoge Verhältnisse liegen auch bei der Umlagerung der Sulfoniumgruppen im Harz vor. Durch die Abspaltung eines Protons von der Methylengruppe kann ein Thioäther nach folgender Gleichung entstehen:



Die letzte Gleichung muß dabei nach dem S_N2 -Mechanismus verlaufen, da die Reaktion durch Zunahme der Hydroxylionenkonzentration begünstigt wird. Je nach den gewählten Bedingungen wird sich zwischen den Gln. (V) und (VIII), die verschiedenen Mechanismen unterliegen, ein Gleichgewicht beim Ablauf der Reaktion einstellen. Abb. 1 und 8 zeigen, daß bei niedriger OH-Ionenkonzentration die Thioätherbildung sehr gering ist und nicht mehr von der Hydroxylionenkonzentration abhängt. Der Schwefelwert, als Maß für die Thioätherbildung, liegt bei rund 3%. Von diesen 3% stammt die Hälfte wahrscheinlich aus Alkylierungsreaktionen bei der Sulfoniumbildung nach Gl. (II), da die Sulfoniumharze bei der Bestimmung der Austauschkapazität immer einen Schwefelanteil von rund 1,6 zeigten, der nicht austauschfähig ist. Neben der Thioätherbildung nach Gl. (VIII) besteht noch die Möglichkeit der folgenden Umlagerung:



Hier greift die Substitution nicht an der Methylengruppe, sondern am Benzolkern an.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Sulfoniumgruppen gegenüber Alkalien schon bei Zimmertemperatur unbeständig sind. Sie

unterliegen den oben gezeigten Umlagerungen. Dagegen werden sie von Säuren nicht angegriffen. Die Stabilität nimmt mit der Säurekonzentration zu. Von Oxydationsmitteln wird das Harz wenig angegriffen.

Dresden A 20, Max-Klinger-Str. 7.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Februar 1960.