

## Синтез и структура катионообменной матрицы на основе сульфированного полистирола для получения сложнооксидных неорганических материалов

© Шергин<sup>1+</sup> Александр Владимирович, Шидловская<sup>1</sup> Полина Константиновна, Эпп<sup>1</sup> Вероника Эдуардовна, Белая<sup>1\*</sup> Елена Александровна, Белова<sup>2</sup> Ксения Геннадьевна

<sup>1</sup> Кафедра химии твердого тела и нанопроцессов. Химический факультет. Челябинский государственный университет. ул. Братьев Кашириных, 129. г. Челябинск, 454001.

Челябинская область. Россия. Тел.: +7 (995) 461-10-69. E-mail: sasha.shergin31867@gmail.com

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. ул. Мира, 19. г. Екатеринбург, 620062. Свердловская область. Россия. E-mail: ksenia.belova@urfu.ru

\*Ведущий направление; <sup>+</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** сульфированный полистирол, катионообменная матрица, сульфоновые мостики, катионообменный синтез, упаковочный пенопласт, сшитые полимеры.

### Аннотация

В данной работе представлен способ получения органической катионообменной матрицы методом прямого сульфирования полистирола с молекулярной массой  $(273 \pm 15) \cdot 10^3$  г/моль в гетерогенной среде. В качестве сульфорирующего агента выступал 98%-й раствор серной кислоты. При нагреве реакционной смеси до 120-150 °С за счет отщепления воды от двух близко расположенных концевых сульфогрупп происходит частичная сшивка линейных цепочек образовавшейся в ходе сульфирования полистирол-сульфокислоты. Полученная матрица представляет собой нерастворимый в воде полимер, обладающий высокой степенью набухания. Он выступает в качестве органической катионообменной матрицы, с помощью которой в дальнейшем проводится ионообменный синтез сложнооксидных неорганических структур. Экспериментально определены основные характеристики полученной матрицы – полная статическая ионообменная ёмкость, составившая  $4.112 \pm 0.007$  мг-экв/г; содержание общей серы,  $164 \pm 10$  мг/г; коэффициент водопоглощения, который составил  $97 \pm 1\%$ . Для подтверждения структуры и состава матрицы проведен комплекс физико-химических исследований. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье зафиксировала характерные полосы поглощения, соответствующие различным колебаниям связей S–O, что подтверждает наличие концевых сульфогрупп в структуре полимера. Термический анализ в сочетании с масс-спектрометрией продуктов разложения позволил установить основные стадии термической деструкции катионообменной матрицы. Температуры начала и конца термического разложения составили 216 и 676 °С соответственно. Кроме того, на основании сопоставления данных по содержанию общей серы и серы, входящей в состав концевых сульфогрупп, а также с учетом результатов спектральных и термических исследований, доказано наличие сульфоновых мостиков, обеспечивающих поперечную сшивку линейных макромолекул полимера.

### Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Шергин А.В., Шидловская П.К., Эпп В.Э., Белая Е.А., Белова К.Г. Синтез и структура катионообменной матрицы на основе сульфированного полистирола для получения сложнооксидных неорганических материалов. *Бутлеровские сообщения*. 2026. Т.86. №4. С.22-30. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-22

### Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Шергин А.В., Шидловская П.К., Эпп В.Э., Белая Е.А., Белова К.Г. Синтез и структура катионообменной матрицы на основе сульфированного полистирола для получения сложнооксидных неорганических материалов. *Бутлеровские сообщения А*. 2026. Т.13. №2. Id.3. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-22/ROI-jbc-A/26-13-2-3 (Russian)

### The output for citing the English online version of the article:

Alexander V. Shergin, Polina K. Shidlovskaya, Veronika E. Epp, Elena A. Belaya, Ksenia G. Belova. Synthesis and structure of cation exchange matrix based on sulfonated polystyrene for obtaining complex oxide inorganic materials. *Butlerov Communications A*. 2026. Vol.13. No.2. Id.3. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-22/ROI-jbc-A/26-13-2-3

**Литература**

- [1] A.S. Abouhaswa, M.H. Badr, G.M. Elkomy, H.M. Abomostafa. Influence of the Mn/Fe ratio on structural, optical, electrical and magnetic characteristics of MnFeMgNiO spinel ferrites. *Inorganic Chemistry Communications*. **2024**. Vol.166. P.112647. DOI: 10.1016/j.inoche.2024.112647
- [2] M. Irfan, S. Azam, T. Alshahrani, B.U. Haq, T.V. Vu, S. Hussain, B. Gul. Proposal of new spinel oxides semiconductors ZnGaO<sub>2</sub>, [ZnGaO<sub>2</sub>]: Mn<sup>3+</sup> and Rh<sup>3+</sup>: *ab-initio* calculations and prospects for thermophysical and optoelectronic applications. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. **2020**. Vol.101. P.107750. DOI: 10.1016/j.jmngm.2020.107750
- [3] J. Hroch, Ž. Dohnalová, J. Luxová, N. Reinders, P. Šulcová. Synthesis and characterisation of Mn-doped CaTiO<sub>3</sub> pigments *via* the sol-gel method: Effect of substitution steps on the pigmentary properties. *Ceramics International*. **2024**. Vol.51. No.4. P.4110-4120. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.11.443
- [4] D.Y. Heo, M.A. Tekalgne, S.Y. Kim. Research progress and perspectives on photocatalysts based on the lead-free double halide perovskite. *EES Catalysis*. **2024**. Vol.2. No.1. P.94-108. DOI: 10.1039/d3ey00229b
- [5] M. Chaika. Advancements and challenges in sintering of Cr<sup>4+</sup>: YAG: A review. *Journal of the European Ceramic Society*. **2024**. Vol.44. No.13. P.7432-7450. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.05.050
- [6] I.V. Ivanova, N.A. Zaitseva, R.F. Samigullina, T.I. Krasnenko. Solid-state synthesis of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel: Sequence of phase transformations, thermal stability, localization and charge state of manganese ions in the intermediate and final reaction products. *Solid State Sciences*. **2023**. Vol.136. P.107110. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2023.107110
- [7] H. Li, D. Zhou, J. Ling, H. Zhang, W. Xu, Y. Zhou, M. Hong. Synthesis of high quality green phosphors by co-precipitation and induction heating. *Ceramics International*. **2024**. Vol.50. No.17. P.30587-30594. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.05.357
- [8] N.A. Zhuk, K.A. Badanina, R.I. Korolev, M.G. Krzhizhanovskaya, N.A. Sekushin, V.A. Belyy, B.A. Makeev. Sol-gel derived Bi<sub>2</sub>NiNb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> pyrochlore: Synthesis, characterization and dielectric properties. *Ceramics International*. **2024**. Vol.50. No.23. P.50397-50409. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.09.385
- [9] R. Martínez-Martínez, M. García-Hipólito, G. Juárez-López, J.Z. González, F.R. Brito, R.C. Olvera, J. Guzmán Mendoza, C. Falcony. Synthesis, structural and optical studies for ZnO-ZrO<sub>2</sub>-ZnZrO<sub>3</sub>: Tb<sup>3+</sup> luminescent coatings deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis method. *Ceramics International*. **2024**. Vol.50. No.24. P.54885-54896. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.10.346
- [10] Шергин А.В., Белая Е.А., Жеребцов Д.А. Синтез наноразмерных порошков алюмоиттриевого граната с использованием ионообменной смолы. *Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия*. **2024**. Т.10. №1. С.307-315. DOI: 10.29039/2413-1725-2024-10-1-307-315 [A.V. Shergin, E.A. Belaya, D.A. Zherebtsov. Synthesis of nanosized yttrium aluminum garnet powders using ion-exchange resin. *Scientific Notes of the Crimean Federal University Named after V.I. Vernadsky. Biology. Chemistry*. **2024**. Vol.10. No.1. P.307-315. (Russian)]
- [11] A.V. Shergin, E.A. Belaya. Ion-exchange synthesis of rare-earth species of yttrium aluminum garnet on a cation-exchange matrix. *Journal of Structural Chemistry*. **2025**. Vol.66. P.1201-1210. DOI: 10.1134/S0022476625060083
- [12] ГОСТ 2059-95. Топливо твердое минеральное. Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре. Москва: Издательство стандартов. **1996**. 14с. [GOST 2059-95. Solid mineral fuel. Method for determination of total sulfur by combustion at high temperature. Moscow: Publishing House of Standards. **1996**. 14p. (Russian)]
- [13] ГОСТ 20255.1-89. Иониты. Методы определения статической обменной ёмкости. Москва: Издательство стандартов. **1989**. 9с. [GOST 20255.1-89. Ionites. Methods for Determining Static Exchange Capacity. Moscow: Publishing House of Standards. **1989**. 9p. (Russian)]
- [14] ГОСТ 4650-2014. Пластмассы. Методы определения водопоглощения. Москва: Стандартинформ. **2014**. 22с. [GOST 4650-2014. Plastics. Methods for determining water absorption. Moscow: Standartinform. **2014**. 22p. (Russian)]
- [15] P.U. Singare, R.S. Lokhande, R.S. Madyal. Thermal degradation studies of polystyrene sulfonic and polyacrylic carboxylic cationites. *Russian Journal of General Chemistry*. **2010**. Vol.80. P.527-532. DOI: 10.1134/S1070363210030266
- [16] A. Kausar. Fabrication and characteristics of poly benzimidazole/fluoro/ether/siloxane/amide/sulfonated polystyrene/silica nanoparticle-based proton exchange membranes doped with phosphoric acid. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. **2015**. Vol.64. No.4. P.184-191. DOI: 10.1080/00914037.2014.936589
- [17] Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. Москва: Химия. **1964**. 640с. [I.P. Losev, E.B. Trostyanskaya. Chemistry of synthetic polymers. Moscow: Chemistry. **1964**. 640p. (Russian)]
- [18] Шергин А.В., Шидловская П.К., Белая Е.А., Фадеев В.В. Подбор оптимальных условий ионообменного синтеза нанопорошков алюмоиттриевого граната на катионообменной матрице. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. **2025**. Т.17. С.898-905. DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.898 [A.V. Shergin, P.K. Shidlovskaya, E.A. Belaya, V.V. Fadeev. Selection of optimal conditions for ion-exchange synthesis of yttrium aluminum garnet nanopowders on a cation-exchange matrix. *Physicochemical Aspects of Studying Clusters, Nanostructures and Nanomaterials*. **2024**. Vol.17. P. 898-905. DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.898 (Russian)]

- Полная исследовательская публикация** Шергин А.В., Шидловская П.К., Эпп В.Э., Белая Е.А., Белова К.Г.
- [19] Шергин А.В., Белая Е.А., Колмогорцев А.М., Жеребцов Д.А. Ионообменный синтез алюмината цинка. *Вестник НИЯУ МИФИ*. **2022**. Т.11. №1. С.80-86. DOI: 10.56304/S2304487X22010084 [A.V. Shergin, E.A. Belaya, A.M. Kolmogortsev, D.A. Zherebtsov. Ion exchange synthesis of zinc aluminate. *Bulletin of the National Research Nuclear University "MIFI"*. **2022**. Vol.11. No.1. P.80-86. DOI: 10.56304/S2304487X22010084 (Russian)]
- [20] Alexander V. Shergin, Polina K. Shidlovskaya, Veronika E. Epp, Elena A. Belaya, Ksenia G. Belova. Synthesis and structure of cation exchange matrix based on sulfonated polystyrene for obtaining complex oxide inorganic materials. *Butlerov Communications A*. **2026**. Vol.13. No.2. Id.3. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-22/ROI-jbc-A/26-13-2-3
- [21] Шергин А.В., Шидловская П.К., Эпп В.Э., Белая Е.А., Белова К.Г. Синтез и структура катионообменной матрицы на основе сульфированного полистирола для получения сложнооксидных неорганических материалов. *Бутлеровские сообщения А*. **2026**. Т.13. №2. Id.3. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-22/ROI-jbc-A/26-13-2-3 (Russian)

The English version of the article has been published in the international edition of the journal

***Butlerov Communications A***  
*Advances in Organic Chemistry & Technologies*

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-A/26-13-2-3

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-22/ROI-jbc-A/26-13-2-3

## Synthesis and structure of cation exchange matrix based on sulfonated polystyrene for obtaining inorganic materials

© Alexander V. Shergin,<sup>1+</sup> Polina K. Shidlovskaya,<sup>1</sup> Veronika E. Epp,<sup>1</sup>  
Elena A. Belaya,<sup>1\*</sup> Ksenia G. Belova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Solid State Chemistry and Nanoprocesses. Faculty of Chemistry. Chelyabinsk State University. Brat'yev Kashirinykh, 129. Chelyabinsk, 454001. Chelyabinsk Region. Russia.

Phone: +7 (995) 461-10-69. E-mail: sasha.shergin31867@gmail.com

<sup>2</sup> Ural Federal University Named after the First President of Russia B.N. Yeltsin. Mira, 19. Yekaterinburg, 620002. Sverdlovsk Region. Russia. E-mail: ksenia.belova@urfu.ru

\*Supervising author; +Corresponding author

**Keywords:** sulfonated polystyrene, cation exchange matrix, sulfone bridges, cation exchange synthesis, packaging foam, cross-linked polymers.

### Abstract

This paper presents a method for obtaining an organic cation-exchange matrix via direct sulfonation of polystyrene with a molecular weight of  $(273 \pm 15) \cdot 10^3$  g/mol in a heterogeneous environment. A 98% sulfuric acid solution was used as the sulfonating agent. When the reaction mixture was heated to 120-150 °C, partial crosslinking of the linear chains of polystyrene sulfonic acid formed during sulfonation occurred due to the splitting off of water from two closely located terminal sulfonic acid groups. The resulting matrix is a water-insoluble polymer with a high degree of swelling. It acts as an organic cation-exchange matrix, which is subsequently used for ion-exchange synthesis of complex oxide inorganic structures. The main characteristics of the resulting matrix were determined experimentally: total static ion-exchange capacity, which was  $4.112 \pm 0.007$  mg-eq/g; total sulfur content,  $164 \pm 10$  mg/g; water absorption coefficient, which was  $97 \pm 1\%$ . A set of physicochemical studies was carried out to confirm the structure and composition of the matrix. Fourier transform infrared spectroscopy recorded characteristic absorption bands corresponding to various vibrations of the S–O bonds, which confirms the presence of terminal sulfonic acid groups in the polymer structure. Thermal analysis in combination with mass spectrometry of the decomposition products made it possible to establish the main stages of thermal destruction of the cation-exchange matrix. The temperatures of the beginning and end of thermal decomposition were 216 and 676 °C, respectively. In addition, based on a comparison of data on the content of total sulfur and sulfur contained in the terminal sulfonic acid groups, as well as taking into account the results of spectral and thermal studies, the presence of sulfone bridges providing cross-linking of linear polymer macromolecules was proven.