

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ И ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ  
2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА С РАЗЛИЧНЫМИ  
«СШИВАЮЩИМИ» АГЕНТАМИ

*А. Б. Даванков, Л. Б. Зубакова*

Разработанный Ярославским научно-исследовательским институтом мономеров для синтетического каучука промышленный способ получения 2-метил-5-винилпиридины [1] послужил основанием для производства новых видов синтетических каучуков, обладающих ценными в техническом отношении свойствами [2, 3]. Дальнейшее использование 2-метил-5-винилпиридина в реакциях совместной полимеризации с другими ненасыщенными соединениями открывает широкие перспективы для синтеза большой группы высокомолекулярных соединений, в том числе и смол для ионного обмена. В литературе имеются указания об аналогичном использовании сополимеров винилпиридинов с диенами [4—6].

В настоящей работе изучались механизм и условия совместной полимеризации 2-метил-5-винилпиридина с дивинилбензолом и с диметакриловым эфиром триэтилентгликоля. Дальнейшие химические превращения полученных высокомолекулярных третичных аминов сетчатой (или трехмерной) структуры сводились к превращению их в нерастворимые в воде и органических растворителях четвертичные аммониевые основания путем алкилирования. Полученные продукты подвергали различным физико-химическим испытаниям (способность к анионному обмену, химическая стойкость, водопоглощение, набухаемость в органических растворителях и пр.).

Исходный 2-метил-5-винилпиридин, предоставленный нам Ярославским научно-исследовательским институтом мономеров, содержал (в зависимости от партии) 85—93% 2-метил-5-винилпиридида. Для освобождения 2-метил-5-винилпиридида от N-метил-*n*-аминофенолсульфата, который обычно вводится в качестве ингибитора (0,05% от веса мономера), мономер подвергали фракционированной перегонке и отбирали фракцию, кипящую при 75—80°/10—15 *м.м.*. Таким путем был получен бесцветный продукт, свободный от ингибитора. Однако получить в указанных условиях перегонки совершенно чистый 2-метил-5-винилпиридин, не содержащий в качестве примеси 2-метил-5-этилпиридида, не представилось возможным в силу относительной близости температур кипения этих продуктов (187 и 176,7°, соответственно). В опытах № 56—59 применяли метилвинилпиридин, содержащий 99—99,5% 2-метил-5-винилпиридида, полученный фракционной перегонкой исходного мономера с применением специальной ректификационной колонки высотой 550 *м.м.* Перегонку осуществляли в вакууме (остаточное давление 15 *м.м.*) при 70—75° и флегмовом числе 1 : 20.

Как известно, для синтеза полимеров и сополимеров различных непредельных соединений часто пользуются сусpenзионной или гранульной полимеризацией [7], при которой конечные продукты реакции получают в виде гранул правильной сферической формы. В настоящей рабо-

те сополимеры 2-метил-5-винилпиридина с диенами были получены преимущественно методом сусpenзионной полимеризации. Однако для выявления способности 2-метил-5-винилпиридин (МВП) к полимеризации первоначальные опыты фото- и термополимеризации проводили в запаянных ампулах. При этом было установлено, что как при нагревании МВП в течение 200 час. при  $70-80^\circ$  в присутствии 0,4% перекиси бензоила, так и при облучении в течение 60 час. квартцевой лампой типа ПРК-2 полного отверждения мономера не происходит. Продукты реакции растворяли при комнатной температуре в органических растворителях; в минеральных кислотах они набухали, а при нагревании — растворялись.

При совместной полимеризации 100 вес. ч. МВП и 4 вес. ч. дивинилбензола в присутствии 0,4 вес. ч. перекиси бензоила был получен твердый сополимер, не растворимый в органических растворителях ни на холода, ни при нагревании. Он имел характер слабого основания и при взаимодействии с 0,1 н. раствором HCl в статических условиях показал обменную емкость, равную 6,07 мг-экв/г.

Сусpenзионную (гранульную) сополимеризацию указанных выше соединений проводили в стеклянном цилиндрическом сосуде диаметром 65 мм и высотой 250 мм, снабженном обратным холодильником и пропеллерной механической мешалкой. В качестве поверхностноактивного вещества применяли 2%-ный водный раствор поливинилового спирта, в качестве инициатора — перекись бензоила (2 вес. ч. на 100 вес. ч. МВП). Реакционную смесь нагревали при  $70-80^\circ$  с постепенным повышением температуры к концу реакции до  $100^\circ$ ; общая продолжительность реакции составляла 4—5 час.

В качестве «спивающих» агентов были испытаны дивинилбензол (ДВБ) и диметакриловый эфир триэтиленгликоля (ТГМ); первый вводили в количестве от 2 до 6%, а второй — от 2 до 20% от веса МВП. Сополимеризация в присутствии ТГМ протекала быстрее, чем с ДВБ.

Статическая обменная емкость по 0,1 н. раствору HCl для полученных сополимеров составляла 6,6—6,9 мг-экв/г; способностью к «расщеплению» нейтральных солей полученные сополимеры не обладали (табл. 1).

В случае применения в качестве спивающего агента диметакрилового эфира триэтиленгликоля получается анионит с большей набухаемостью в органических растворителях и кислотах по сравнению с сополимером МВП с дивинилбензолом (см. рисунок).

Для превращения полученных высокомолекулярных третичных аминов в четвертичные аммониевые основания сополимеры подвергали обработке различными алкилирующими средствами [8, 9]. В качестве алкилирующих агентов применяли хлористый бензил, метиловый эфир *n*-толуолсульфокислоты, иодистый метил и иодистый этил. Метиловый эфир *n*-толуолсульфокислоты применяли в виде бензольного раствора. Реакцию алкилирования гранульных сополимеров проводили как гетерогенную и поэтому алкилирующие агенты брали в избытке против теоретического количества (на каждый осново-молль 2-метил-5-винилпиридина брали 3 моля алкилирующего вещества). Алкилированию подвергали сополимеры МВП с дивинилбензолом и с диметакриловым эфиром триэтиленгликоля.

Реакцию алкилирования проводили в том же сосуде, где проводили сополимеризацию при непрерывном перемешивании: длительность реакции составляла 8—10 час., температура в случае применения хлористого бензила, метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты, иодистого этила и иодистого метила составляла соответственно 100, 80, 73 и  $45^\circ$ . Гранулы сополимеров сохраняли сферическую форму; цвет их изменялся от светло-желтого до светло-коричневого.

Полученные высокомолекулярные четвертичные аммониевые основания имели статическую обменную емкость по иону хлора, определенную в 0,1 н. растворе соляной кислоты, равную 2,3—2,6 мг-экв-г; они облада-

Таблица 1

Условия получения и результаты испытаний сополимеров 2-метил-5-винилиширидина с дивинилбензолом и диметакриловым эфиром триэтиленгликолем

| № опыта | Исходные компоненты, вес части |               |  |                   | Условия гравитационной сополимеризации | Условия алкилирования |                    |                       |                 |             | Элементарный состав, % | Статическая обменная емкость <sup>1</sup><br>по 0,1 н. HCl, мг-экв/г | Полная динамическая обменная емкость <sup>1</sup><br>по 0,1 н. NaCl, экв/г |      |
|---------|--------------------------------|---------------|--|-------------------|--|-----------------------|--------------------|-----------------------|-----------------|-------------|------------------------|--|--|------|
|         | 2-метил-5-винилиширидин        | дивинилбензол | диметакриловый эфир, триэтиленгликолем | перекись бензоата |  | температура, °C       | время, часы        | алкилирующее средство | температура, °C | время, часы | количество полимера, г |  |  |      |
| 14      | 100                            | 2             | —                                      | 2                 | 70—80                                  | 9,5                   | —                  | —                     | —               | —           | —                      | —  | 6,6  | —    |
| 18      | 100                            | 2             | —                                      | 2                 | 70—80                                  | 5,0                   | —                  | —                     | —               | —           | —                      | —  | 6,9  | —    |
| 22      | Сополимер опыта № 18           | —             | —                                      | —                 | —                                      | —                     | МЭТСК <sup>2</sup> | 80                    | 4,0             | 15          | 70,3 в бензоле         | 232  | 11,0   | 11   |
| 23      | То же                          | —             | —                                      | —                 | —                                      | —                     | Хлористый бензил   | 100                   | 5,5             | 9,3         | 180                    | 158  | —  | 7,6  |
| 24      | 100                            | —             | 9                                      | 2                 | 70—80                                  | 1,3                   | —                  | —                     | —               | —           | —                      | —  | 2,3  | 1,2  |
| 26      | Сополимер опыта № 24           | —             | —                                      | —                 | —                                      | —                     | Хлористый бензил   | 100                   | 8               | 10          | 200                    | 162  | 10,0   | 6,6  |
| 28      | 100                            | —             | 7                                      | 2                 | 70—80                                  | 1,25                  | —                  | —                     | —               | —           | —                      | —  | 2,5  | 1,4  |
| 29      | Сополимер опыта № 28           | —             | —                                      | —                 | —                                      | —                     | Хлористый бензил   | 100                   | 8               | 7           | 100                    | 164  | 6,3  | 11,0 |
| 49      | 100                            | —             | 4                                      | 2                 | 70—80                                  | 4,5                   | —                  | —                     | —               | —           | —                      | —  | 6,6  | —    |
| 50      | Сополимер опыта № 49           | —             | —                                      | —                 | —                                      | —                     | Хлористый бензил   | 100                   | 6               | 10          | 250                    | 167  | —  | 2,6  |
| 35      | 100                            | —             | 9,6                                    | 2                 | 70—80                                  | 6,0                   | —                  | —                     | —               | —           | —                      | —  | 6,6  | 7,8  |
| 51      | 100                            | —             | 20                                     | 2                 | 70—80                                  | 5,25                  | —                  | —                     | —               | —           | —                      | —  | 2,6  | 1,4  |
| 53      | 100                            | —             | 9                                      | 2                 | 70—80                                  | 6,0                   | —                  | —                     | —               | —           | —                      | —  | 6,4  | 3,6  |
| 54      | Сополимер опыта № 53           | —             | —                                      | —                 | —                                      | —                     | Хлористый бензил   | 100                   | 9               | 27          | 250                    | 175  | 9,1  | 6,7  |
|         |                                |               |  |                   |  |                       |                    |                       |                 |             |                        | 8,55   | 5,85   | 8,4  |
|         |                                |               |  |                   |  |                       |                    |                       |                 |             |                        | —  | —  | 7,57 |
|         |                                |               |  |                   |  |                       |                    |                       |                 |             |                        | —  | —  | 6,4  |
|         |                                |               |  |                   |  |                       |                    |                       |                 |             |                        | —  | 2,0  | 2,4  |
|         |                                |               |  |                   |  |                       |                    |                       |                 |             |                        | —  | —  | 1,8  |
|         |                                |               |  |                   |  |                       |                    |                       |                 |             |                        | —  | —  | —    |

<sup>1</sup> Обменная емкость рассчитана на воздушно-сухой вес смолы.

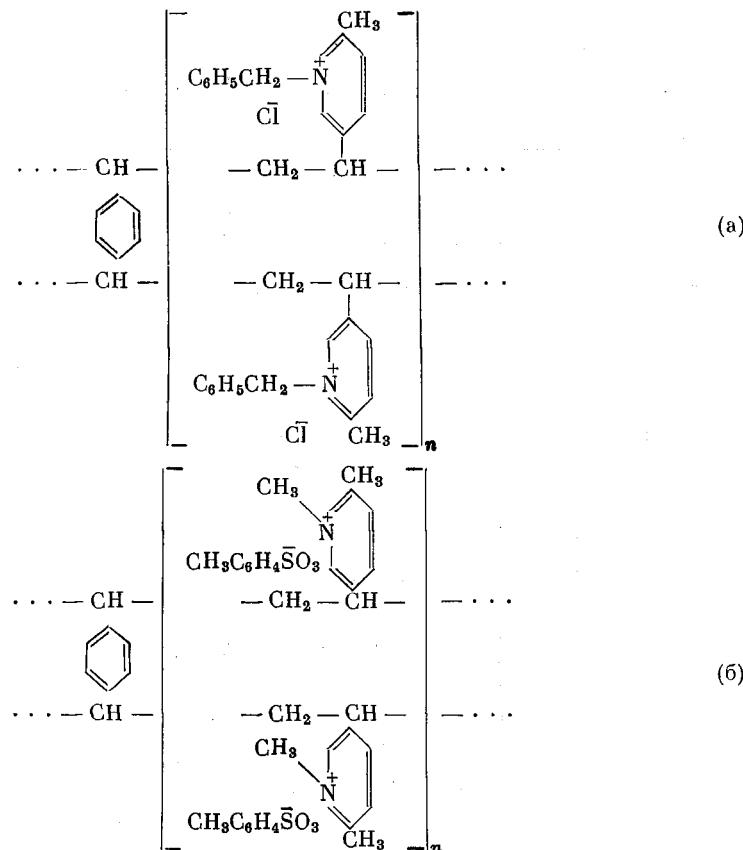
<sup>2</sup> МЭТСК — метиловый эфир *n*-толуолсульфокислоты.

ли способностью «расщеплять» нейтральные соли и имели статическую обменную емкость по 0,1 н. раствору хлористого натрия в пределах 1,2—1,8 мг-экв/г (табл. 1). Уменьшение статической обменной емкости четвертичных аммониевых оснований по сравнению с емкостью исходных высокомолекулярных третичных аминов обусловлено значительным увеличением молекулярного веса последних после алкилирования, в результате чего число ионогенных групп на единицу веса ионита соответственно уменьшилось. С этим связано и уменьшение содержания азота с 9—10% до 5—6% в алкилированных анионитах (табл. 1).

Относительно высокое содержание хлора (10—11%) и серы (7,5—8%) после обработки гранульных сополимеров хлористым бензилом и метиловым эфиром *n*-толуолсульфокислоты по сравнению с теоретическими количествами этих элементов (соответственно 14,7 и 10,75%) указывает на удовлетворительные результаты алкилирования сополимеров.

Наибольшей обменной емкостью после алкилирования сополимеров различными алкилирующими средствами обладали продукты бензилирования (а) и метилирования (б) при помощи метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты.

В состав цепей полученных высокомолекулярных четвертичных аммониевых оснований входят звенья:



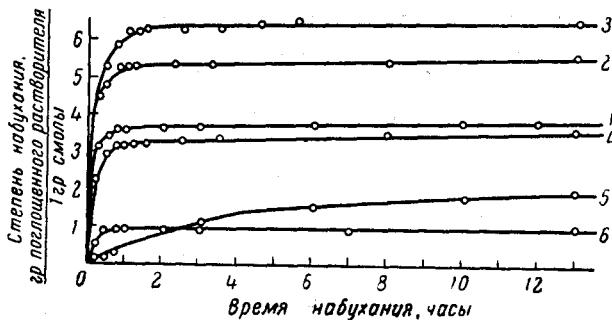
Было установлено, что с увеличением продолжительности реакции степень алкилирования увеличивается. В основном превращение сополимеров в четвертичные аммониевые основания происходит за первые 2—3 часа. При повышении температуры от 30 до 100° скорость реакции алкилирования возрастила; дальнейшее повышение температуры до 140° не приводило к значительному увеличению содержания хлора и серы в продуктах реакции.

Таблица 2

Результаты определений статической (СОЕ) и динамической (ДОЕ) обменной емкости анионитов после пребывания в сильных кислотах и основаниях

| № опыта | Характер анионита  | До пребывания в кислотах и щелочах |                       |                      | Наименование реагента          | Концентрация, н. | Длительность пребывания, часы | После пребывания в кислотах и щелочах |                       |                      |
|---------|--|------------------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|----------------------|
|         |  | СОЕ по 0,1 н.<br>HCl               | СОЕ по 0,1 н.<br>NaCl | ДОЕ по 0,1 н.<br>HCl |                                |                  |                               | СОЕ по 0,1 н.<br>HCl                  | СОЕ по 0,1 н.<br>NaCl | ДОЕ по 0,1 н.<br>HCl |
| 18      | Сополимер МВП с 2 вес. ч. ДВБ                                      | 6,9                                | —                     | —                    | HNO <sub>3</sub>               | 1                | 48                            | 6,4                                   | —                     | —                    |
| 18      | То же  | 6,9                                | —                     | —                    | То же                          | 9                | 48                            | 6,4                                   | —                     | —                    |
| 43      | Сополимер МВП с 4 вес. ч. ДВБ                                      | 6,1                                | —                     | —                    | » »                            | 9                | 24                            | 6,7                                   | —                     | —                    |
| 18e     | Сополимер МВП с 4 вес. ч. ДВБ, алкилированный хлористым бензилом   | 3,05                               | 1,36                  | —                    | » »                            | 9                | 48                            | 2,5                                   | 1,3                   | —                    |
| 35      | Сополимер МВП с 9,6 вес. ч. ТГМ                                    | 6,7                                | —                     | —                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,1              | 216                           | 6,8                                   | —                     | —                    |
| 39      | Сополимер МВП с 2 вес. ч. ТГМ                                      | 6,5                                | —                     | —                    | То же                          | 1                | 240                           | 6,6                                   | —                     | —                    |
| 49      | Сополимер МВП с 4 вес. ч. ТГМ                                      | 6,6                                | —                     | —                    | HNO <sub>3</sub>               | 9                | 24                            | 6,2                                   | —                     | —                    |
| 49      | То же  | 6,6                                | —                     | —                    | NaOH                           | 1                | 24                            | 6,1                                   | —                     | —                    |
| 49      | » »  | 6,6                                | —                     | —                    | То же                          | 9                | 24                            | 6,1                                   | —                     | —                    |
| 51      | Сополимер МВП с 20 вес. ч. ТГМ                                     | 5,85                               | —                     | 6,02                 | HNO <sub>3</sub>               | 1                | 24                            | 5,67                                  | —                     | 6,2                  |
| 51      | То же  | 5,85                               | —                     | 6,02                 | То же                          | 9                | 24                            | 5,62                                  | —                     | 6,8                  |
| 51      | » »  | 5,85                               | —                     | 6,02                 | NaOH                           | 1                | 24                            | 5,7                                   | —                     | 6,0                  |
| 51      | » »  | 5,85                               | —                     | 6,02                 | То же                          | 9                | 24                            | 5,8                                   | —                     | 6,8                  |
| 35a     | Сополимер МВП с 9,6 вес. ч. ТГМ, алкилированный хлористым бензилом | 2,7                                | 1,6                   | —                    | HCl                            | 9                | 24                            | 2,4                                   | —                     | —                    |
| 35a     | То же  | 2,7                                | 1,6                   | —                    | То же                          | 5                | 24                            | —                                     | 1,4                   | —                    |

Для определения стойкости сополимеров МВП с диметакриловым эфиром триэтиленгликоля к щелочному гидролизу были определены числа омыления этих сополимеров как в форме третичных аминов, так и в форме четвертичных аммониевых соединений. Результаты опытов показали, что при кипячении сополимеров в 0,5 н. спиртовом растворе KOH в течение 2 час. происходит незначительное омыление эфиров; числа омыления колеблются в пределах 18–22 мг KOH/g смолы. Пребывание навески смолы в течение 24 час. в 0,5 н. спиртовом растворе KOH при



Зависимость степени набухания от времени набухания сополимеров 2-метил-5-винилпиридина:

- 1 — сополимер с 9,6 вес. ч. диметакрилового эфира триэтиленгликоля; 2 — сополимер с 6 вес. ч. диметакрилового эфира триэтиленгликоля; 3 — сополимер с 2 вес. ч. диметакрилового эфира триэтиленгликоля; 4 — сополимер с 4 вес. ч. дивинилбензола; 5 — сополимер с 2 вес. ч. дивинилбензола, алкилированный хлористым бензилом; 6 — сополимер с 7 вес. ч. диметакрилового эфира триэтиленгликоля, алкилированный хлористым бензилом

комнатной температуре и в 5 н. водном растворе NaOH в течение 2 час. без кипячения не вызывает омыления эфира. Стойкость сополимеров к кислотам и щелочам была проверена также путем определения величин статической и динамической обменных емкостей до и после пребывания навески смолы в соответствующих кислотах и щелочах. Из табл. 2 видно, что после пребывания в растворах сильных кислот (5 и 9 н. HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и щелочей (1 и 9 н. NaOH) аниониты в форме третичных аминов не уменьшают своей статической и динамической обменных емкостей по 0,1 н. раствору HCl. Обработка четвертичных аммониевых оснований в тех же условиях 5–9 н. раствором HNO<sub>3</sub> или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 10–20% понижает их обменную емкость по 0,1 н. раствору HCl. Крепкая соляная кислота понижает обменную емкость анионитов незначительно.

Анионообменные смолы, полученные на основе сополимеров 2-метил-5-винилпиридина, показали высокую поглотительную способность по отношению к фенолу (более 50% от веса смолы) из водных растворов и удовлетворительную обменную емкость по отношению к комплексным анионитам серебра [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

### Выводы

Получены высокомолекулярные четвертичные аммониевые основания алкилированием гранульных сополимеров 2-метил-5-винилпиридина с дивинилбензолом и диметакриловым эфиром триэтиленгликоля и изучены их свойства.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
19 II 1960

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Фарберов, Б. Ф. Уставщиков, А. М. Кутыин, Т. П. Вернова, Е. В. Ярош, Ярославская промышленность, 1958, № 3, 15.
2. В. Л. Цайлингольд, М. И. Фарберов, В. Г. Эпштейн, Э. Г. Лазаринц, Д. А. Богуславский, Каучук и резина, 1958, № 9, 1.
3. В. Л. Цайлингольд, М. И. Фарберов, В. Г. Эпштейн, Р. В. Узина, А. Б. Пейзнер, Д. Б. Богуславский, Г. А. Бугрова, В. Е. Басин, И. Л. Шмурак, Каучук и резина, 1959, № 3, 6.
4. Ам. пат. 2739948 (1956); РЖХим, 1958, 13, 45171 п.
5. T. Alfrey, H. Magatet, J. Amer. Chem. Soc., 74, 436, 1952.
6. Ам. пат. 2830975 (1958); Chem. Abstrs., 1958, 52, 15, 13323 с.
7. А. Б. Даванков, Е. В. Замбровская, С. Я. Борзенкова, Научные доклады высшей школы, Химия и хим. технология, 1958, № 2, 369.
8. В. М. Родионов, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1958, стр. 19, 26.
9. Ам. пат. 2732351 (1956); РЖХим, 1958, 1, 33137 п.

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF HIGH MOLECULAR TERTIARY  
AMINES BASED ON QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS FROM  
COPOLYMERS OF 2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE AND VARIOUS  
«CROSS-LINKING» AGENTS**

*A. B. Davankov, L. B. Zubakova*

S u m m a r y

High molecular quaternary ammonium bases have been synthesized by alkylating granulated copolymers of 2-methyl-5-vinylpyridine with divinylbenzene and ditriethylenglycol methacrylate and the properties of the bases have been investigated.