

К ВОПРОСУ О НЕРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЯХ

E. B. Тростянская, С. Б. Макарова, А. С. Тевлина

За последние годы появилось много исследований, связанных с использованием нерастворимых полиэлектролитов, представляющих собой четвертичные аммониевые основания. Последние нашли применение в качестве поглотителей в процессах ионообменной хроматографии, сорбции слабых кислот из разбавленных растворов, а также в качестве катализаторов. Синтез подобных полимеров осуществляется преимущественно аминированием третичным амином сополимера винилбензилхлорида и дивинилбензола [1—3], реже — полимеризацией алкилтриаллиламмонийбромида [4]. Степень аминирования нерастворимого сополимера винилбензилхлорида и дивинилбензола определяется, при прочих равных условиях, выбором третичного амина.

По данным Джонеса [5] при применении таких третичных аминов, как триметиламин, бензилдиметиламин, диметилэтаноламин, триэтиламин, наибольшей степени замещения хлора удалось достигнуть, применяя диметилэтаноламин, наименьшей — триэтиламин. В работах Сугихара, Нисимура и Ямаути [6] проведено аминирование хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола различными аминами при одинаковых условиях. Из третичных аминов были применены триметиламин, диметилэтаноламин, метилдиэтаноламин, триэтаноламин, диэтилэтаноламин и бензилдиэтаноламин. Наибольшая степень аминирования была достигнута в тех случаях, когда аминирование проводили триметиламином (5 час. при 50°) или диметилэтаноламином (5 час. при 100°), наименьшая — при применении бензилдиэтаноламина.

В развитие исследований процесса аминирования хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола (сополимер СД) нами была изучена кинетика аминирования триметиламином (ТМА), триэтаноламином (ТЭА), пиридином (П) и диметиланилином (ДМА). Для исследований был использован сополимер, содержащий 14,2% хлора, т. е. содержание винилбензилхлоридных звеньев в нем составляло 61,5%. Сополимер представлял собой стекловидные гранулы сферической формы диаметром 0,1—0,25 мм с набухаемостью в дихлорэтане 70%, диоксане 80%, триэтаноламине 0%, пиридине 100%, диметиланилине 100%.

Ввиду низкой температуры кипения триметиламина аминирование им производили в среде диоксана при 40°, аминирование диметиланилином и пиридином вели при 50°. Аминирование триэтаноламином проводили в среде дихлорэтана, так как в триэтаноламине сополимер не набухает. При 50° процесс проходит крайне медленно, что заставило проводить реакцию и при 100°. Во всех случаях соотношение сополимера к амину составляло по весу 1 : 3. На рис. 1,а приведены результаты исследования кинетики аминирования хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола. Степень аминирования определяли по количеству азота в сополимере после его тщательной отмычки и сушки. По результатам исследования кинетики аминирования были вычислены константы скорости реакции замещения на амин атомов хлора в набухающем сополимере.

При аминировании пиридином $k_{50^\circ} = 6,3 \cdot 10^{-5}$, trimетиламином $k_{40^\circ} = 4,0 \cdot 10^{-5}$, диметиланилином $k_{50^\circ} = 2,3 \cdot 10^{-5}$, триэтаноламином $k_{50^\circ} = 3,2 \cdot 10^{-6}$ и $k_{100^\circ} = 3,0 \cdot 10^{-5}$.

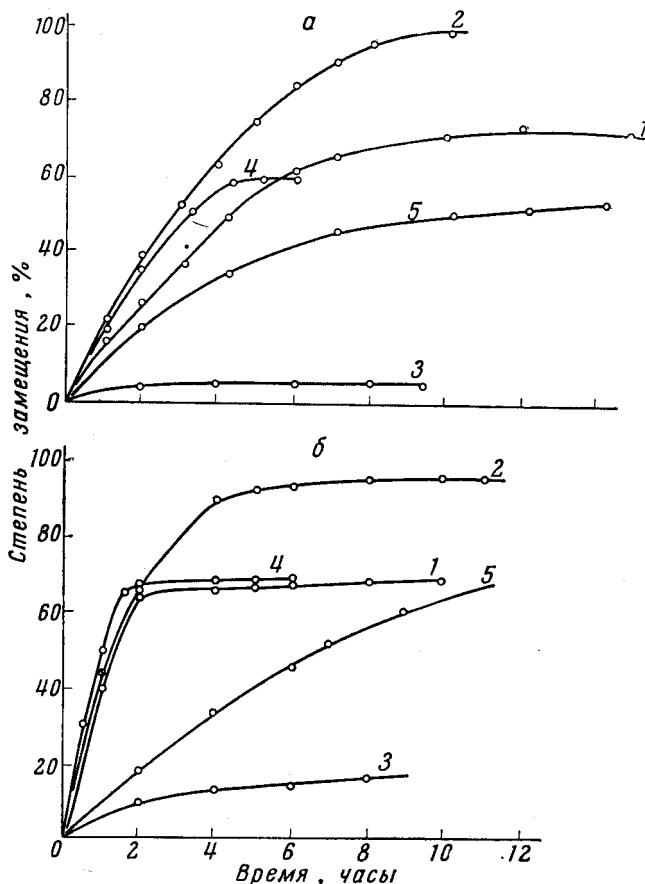


Рис. 1. Кинетика аминирования хлорметилированного сополимера: *а* — стирола и дивинилбензола; *б* — стирола и дивинила;

1 — trimетиламином в среде диоксана при 40° ; 2 — триэтаноламином при 100° в среде дихлорэтана; 3 — триэтаноламином при 50° в среде дихлорэтана; 4 — пиридином при 50° ; 5 — диметиланилином при 50°

Для выявления влияния структуры сополимера на кинетику реакции аминирования те же исследования были проведены с хлорметилированным сополимером стирола (85%) и дивинила (15%), названным нами сополимером СБ. В процессе хлорметилирования этот сополимер приобретает сетчатую структуру [2], но его набухаемость в различных средах выше, чем набухаемость хлорметилированного сополимера СД. Для исследований был использован хлорметилированный сополимер, содержащий 11% хлора и набухаемость его в дихлорэтане составляла 200%, диоксане — 200%, триэтаноламине — 50%, пиридине — 250%, диметиланилине — 220%.

Аминирование сополимера СБ проводили при тех же условиях, при которых был аминирован сополимер СД. Результаты исследования кинетики этого процесса приведены на рис. 1, б. Константы скорости реакции аминирования получены следующие: при аминировании пиридином $k_{50^\circ} = 4,28 \cdot 10^{-4}$, trimетиламином $k_{40^\circ} = 1,7 \cdot 10^{-4}$, диметиланилином $k_{50^\circ} = 3,0 \cdot 10^{-5}$, триэтаноламином $k_{50^\circ} = 5,4 \cdot 10^{-6}$ и $k_{100^\circ} = 1,5 \cdot 10^{-4}$.

Проведенные исследования кинетики аминирования сополимеров винилбензилхлорида с дивинилбензолом и дивинилом показывают, что скорость этого процесса определяется, при прочих равных условиях, структурой третичного амина и макромолекулярной структурой сополимера. При одинаковых условиях наибольшая скорость аминирования достигается применением пиридина, наименьшая — триэтаноламина. При 100° скорость аминирования триэтаноламином резко возрастает. Применение хлорметилированных сополимеров стирола различной структуры оказывает заметное влияние на скорость реакции, но не изменяет степени замещения (табл. 1).

Таблица 1

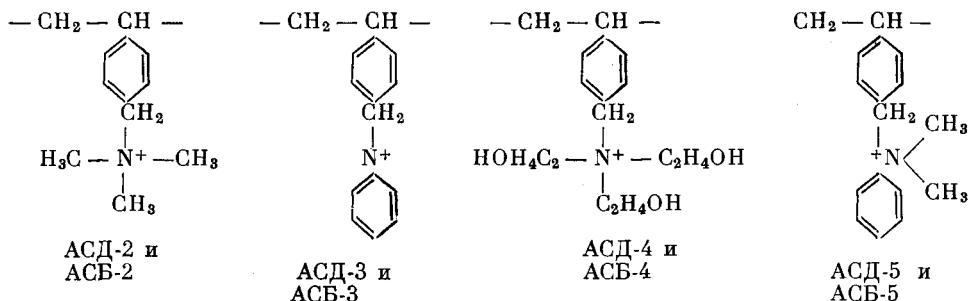
Степень аминирования хлорметилированных сополимеров СД и СБ в зависимости от природы амина

Амин	Темпера- тура, °С	Степень заме- щения хлора (%) в сополи- мере	
		СД	СБ
Триметиламин	40	73	69
Триэтаноламин	100	98	95
Пиридин	50	62	67
Диметиланилин	50	58	66

В опубликованных исследованиях нам не удалось найти данных о влиянии структуры радикалов при четвертичном азоте на степень ионизации полимерного четвертичного основания. Между тем эти данные должны определять выбор третичного амина при синтезе полимерного основания. Работами многих исследователей [7—9] установлено, что структура

макромолекул линейного полиэлектролита оказывает существенное влияние на его константы диссоциации.

Для проверки справедливости этих наблюдений применительно к полиэлектролитам сетчатой структуры было произведено аминирование различными третичными аминами отдельных навесок одного и того же хлорметилированного сополимера СД и навесок одного и того же хлорметилированного сополимера СБ. Исследованы были полиэлектролиты, содержащие звенья четвертичного аммониевого основания следующего строения:



Степень набухания в 0,5 н. растворе HCl полиэлектролитов АСД невелика (колеблется в пределе 25% для АСД-4 и 90% для АСД-3). Поэтому для установления ионообменного равновесия в процессе потенциометрического титрования требуется от 4 до 7 дней (в зависимости от степени набухания образца). На рис. 2 приведены кривые потенциометрического титрования АСД-4, снятые за 24, 72, 120 и 168 час. пребывания образцов в растворе электролита.

Степень набухания различных образцов АСБ в 0,5 н. растворе HCl колеблется от 60% для АСБ-4 до 140% для АСБ-3. Более высокая набухаемость полиэлектролитов АСБ приводит к повышению скорости установления ионообменного равновесия (48—56 час.).

На рис. 3, а и б, приведены кривые потенциометрического титрования синтезированных полимерных аммониевых оснований после установления ионообменного равновесия.

На основании результатов потенциометрического титрования были вычислены кажущиеся константы диссоциации полиэлектролитов, содержащих четвертичные аммониевые основания, но отличающихся структурой

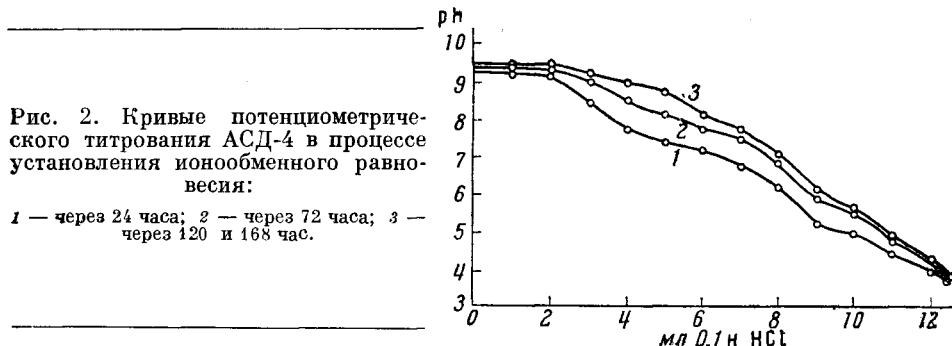


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования АСД-4 в процессе установления ионообменного равновесия:

1 — через 24 часа; 2 — через 72 часа; 3 — через 120 и 168 час.

макромолекулярной сетки (сополимер СД или сополимер СБ) и радикалами у четвертичного атома азота. Кажущиеся константы диссоциации приведены в обратных логарифмах концентраций гидроксильных ионов

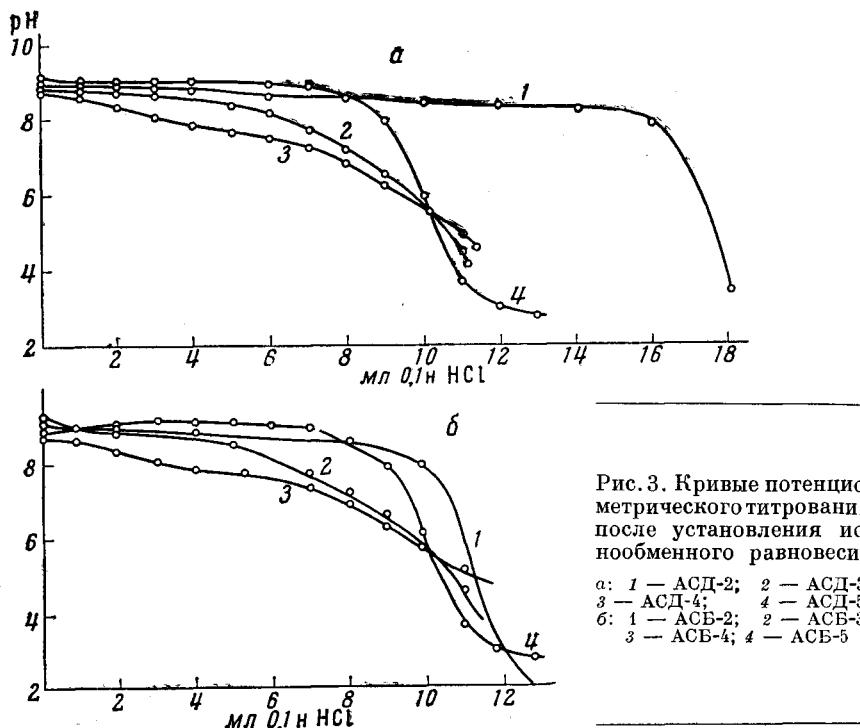


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования после установления ионообменного равновесия

а: 1 — АСД-2; 2 — АСД-3;

3 — АСД-4; 4 — АСД-5;

б: 1 — АСБ-2; 2 — АСБ-3;

3 — АСБ-4; 4 — АСБ-5

(pK_{OH}), определение которых проводили по формуле:

$$pK_{OH} = 14 - pH - n \lg \frac{1 - \alpha}{\alpha}.$$

В табл. 2 приведены результаты этих вычислений.

В работах Накамура [10] приведены результаты вычисления кажущейся константы диссоциации Даузекса-2, структура которого аналогична полимеру АСД-2; величина pK_{OH} Даузекса-2 = 4,5. Одновременно приводится и pK_{OH} нерастворимого полиэлектролита Amberlyte JR-4B, содержащего группы первичного, вторичного и третичного амина, величина которой равна 9.

Для сравнения нами было проведено также определение константы диссоциации полиэлектролита, получаемого полимеризацией триалилметиламмония (анионит АВ-28). Величина рКОн для этого полиэлектролита составляет 4,1.

Приведенные результаты показывают, что степень ионизации всех исследованных четвертичных аммониевых полимерных соединений значительно выше степени ионизации полимерных аминов. Структура макромолекулярной сетки набухающего полиэлектролита не оказывает влияния на константы диссоциации ионогенных групп, но определяет скорость установления ионообменного равновесия. Выбор радикалов при четвертичном атоме азота в значительной мере определяет степень ионизации полимера. Наиболее высокогородными являются полимеры, в которых четвертичный азот соединен с алифатическими радикалами (АВ-28, АСД-2, АСБ-2, Даузекс-2). Замена хотя бы одного алифатического радикала на фенильную группу приводит к снижению основности полиэлектролита (АСД-5, АСБ-5).

В еще большей степени подавляет ионизацию полиэлектролита аминирование хлорметилированных сополимеров пиридином. Присутствие гидроксильных групп в непосредственной близости к четвертичному атому азота (аминирование триэтаноламином) вызывает наиболее заметное снижение основности полиэлектролита.

Выводы

1. Исследована кинетика аминирования триметиламином, триэтаноламином, пиридином и диметиланилином нерастворимых набухающих хлорметилированных сополимеров стирола с дивинилбензолом и с дивинилом.

2. Установлено, что константа скорости аминирования нерастворимого набухающего хлорметилированного сополимера определяется макромолекулярной структурой полимерной сетки и выбором третичного амина.

3. Исследованием степени ионизации полимерных набухающих четвертичных аммониевых оснований при различных рН среды установлено, что константы диссоциации их не зависят от макромолекулярной структуры сетчатого полимера и определяются радикалами при четвертичном атome азота.

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

Поступила в редакцию
5 XI 1960

ЛИТЕРАТУРА

- K. W. Pepper, H. M. Paisley, J. Chem. Soc., 1953, 4097.
- Е. Б. Тростянская, С. В. Макарова, А. С. Тевлина, Хим. пром-сть, 7, 577, 1959.
- К. М. Салададзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
- G. B. Butler, R. L. Goeltz, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2418, 1954.
- J. Jones, Industr. and Engng. Chem., 44, 2685, 1952.
- S. Sighara, N. Sisimura, Imauti, J. Chem. Soc. (Japan), Industr. Chem., 61, 809, 1958.
- S. Fisher, R. Kunin, J. Phys. Chem., 60, 1030, 1956.
- P. Кунин, Р. Майерс, Ионообменные смолы, Изд. ин. лит., 1952, стр. 55.
- H. P. Gregor, J. Phys. Chem., 59, 874, 1955.
- J. Nakamura, J. Chem. Soc. (Japan), Industr. Chem., 59, 853, 1956.

INSOLUBLE POLYMERIC QUATERNARY AMMONIUM BASES

E. B. Trostyanskaya, S. B. Makarova, A. S. Tevlina

Summary

In extension of studies on the conditions of synthesis and on the properties of insoluble polymeric quaternary ammonium bases amination kinetics were investigated of the swelling chloromethylated copolymers of styrene with divinylbenzene (SD) and with divinyl (SB). The following tertiary amines were used: pyridine ($ASD = 3$ and $ASB = 3$) at 50° , amination rate constant $k_{CD} = 6.3 \cdot 10^{-6}$, $k_{SB} = 4.28 \cdot 10^{-4}$; trimethylamine in dioxane medium at 40° ($ASD = 2$ and $ASB = 2$), $k_{SD} = 4.0 \cdot 10^{-5}$, $k_{SB} = 1.7 \cdot 10^{-4}$; dimethylaniline at 50° ($ASD = 5$ and $ASB = 5$) $k_{SD} = 3.0 \cdot 10^{-5}$, $k_{SB} = 2.3 \cdot 10^{-5}$) and triethanolamine in dichloroethane medium ($ASD = 4$ and $ASB = 4$) at 50° $k_{SD} = 3.2 \cdot 10^{-6}$ and $k_{SB} = 5.4 \cdot 10^{-6}$ at 100° $k_{SD} = 3.0 \cdot 10^{-5}$, and $k_{SB} = 1.5 \cdot 10^{-4}$. The amination constant has been found to be determined by the tertiary amine and by the macromolecular structure of the copolymer. The degree of substitution is independent of the latter, being determined only by the tertiary amine. The polyelectrolytes are distinguished by a low rate of ion exchange equilibration. The dissociation constants are independent of the macromolecular structure of the three-dimensional polymer and are determined by the radicals at the quaternary nitrogen atom. For $ASD = 2$ and $ASB = 2$, $pK_{OH} = 4.2$; for $ASD = 3$ and $ASB = 3$ the values are respectively 6.2 and 5.8; for $ASD = 4$ and $ASB = 4$ they are 6.4 and for $ASD = 5$ and $ASB = 5$ they are 5.2 and 5.1. The pK_{OH} of polytriallylammonium ($AB = 28$) is 4.1.