

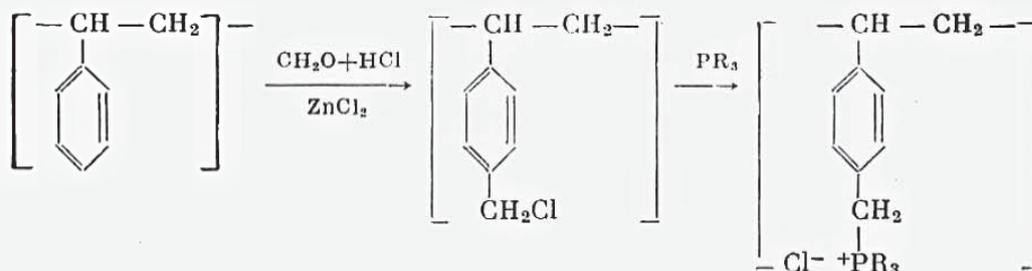
678.71

НЕРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ
ФОСФОНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Е. Б. Тростянская, С. Б. Макарова, И. П. Лосев

В настоящее время большое количество работ посвящено синтезу полиэлектролитов, представляющих собой четвертичные аммониевые соединения, и исследованию их свойств [1, 2]. Полученные высокоосновные полиэлектролиты, растворимые и, особенно, нерастворимые, нашли широкое практическое применение. Методы получения иных полимерных ониевых соединений (сульфониевые, фосфониевые), а тем более их свойства отражены в литературе весьма скупо [3—6]. Нами были проведены исследования по установлению оптимальных условий получения нерастворимых полимерных фосфониевых соединений и зависимости этого процесса от типа нерастворимого сополимера и от структуры радикалов при третичном атоме фосфора. Для введения третичного фосфина были использованы хлорметилированные сополимеры стирола и дивинилбензола и стирола и дивинила [7].

В качестве третичных фосфинов были применены трифенилфосфин, метилдиэтанолфосфин, трипропилфосфин. Сополимер стирола и дивинилбензола был получен методом суспензионной полимеризации. Содержание дивинилбензола в исходной смеси составляло 3%. Размер гранул сополимера был равен 0,25—0,5 мм. Хлорметилированием гранул сополимера в него введено 14,2% хлора, это составляет 61,7% от теоретич. Сополимер стирола и дивинила содержал 15% звеньев дивинила и легко растворялся в органических растворителях. После хлорметилирования сополимер утрачивал растворимость, становился твердым и ограниченно набухающим. Содержание хлора в нем составляло 14%, т. е. 72% от теоретич. Химические превращения сополимеров стирола протекают по следующей схеме:



Степень фосфинирования можно установить по содержанию фосфора в сополимере или по количеству ионов хлора в нем; последние определяют реакцией с раствором азотнокислого серебра.

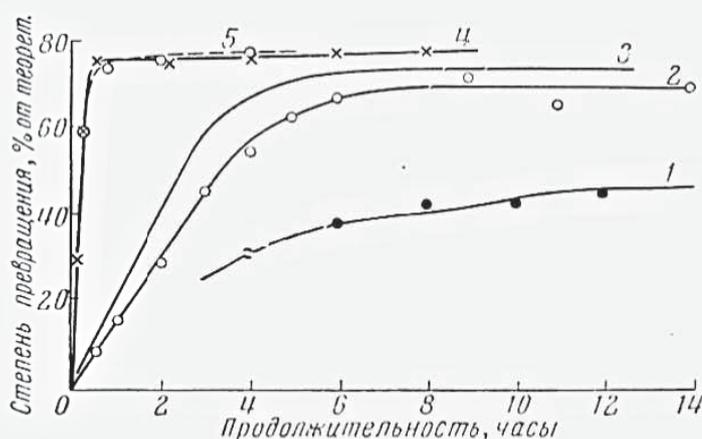
Поскольку в процессе фосфинирования принимают участие ограниченно набухающие сополимеры, то большое влияние на протекание реакции оказывает подбор растворителей. В поисках растворителя, облегчающего

процесс фосфинирования, нами были проведены реакции с трифенилфосфином в присутствии диоксана, дихлорэтана, нитрометана и диметилформамида. В табл. 1 приведены результаты этих исследований. Степень фосфинирования устанавливали по содержанию фосфора в сополимере и замещением ионов хлора на ион NO_3^- действием 0,1 н. раствора AgNO_3 .

Таблица 1
Влияние растворителей на процесс фосфинирования хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола

Растворитель	Набухаемость сополимера, %	Степень превращения			
		определенная по содержанию Cl^- при оптической группе, %	% от теории	определенная по содержанию фосфора в сополимере, %	% от теории
Диоксан	80	6,4	45,7	2,8	46,6
Диметилформамид	90	10,2	73,0	4,38	73,0
Дихлорэтан	60	7,34	52,3	3,15	52,5
Нитрометан	60	9,7	69,3	4,2	70,0

Из табл. 1 следует, что наибольшая степень превращения достигается в том случае, когда реакция проводится в присутствии диметилформамида или нитрометана. В дальнейших исследованиях мы использовали в качестве среды для процесса фосфинирования диметилформамид. Для выяснения влияния режима процесса на степень замещения хлора в хлорметилированном сополимере на трифенилфосфин были проведены реакции при различном соотношении исходных веществ (см. табл. 2) и при различных температурах (см. рисунок).



Кинетика фосфинирования хлорметилированных сополимеров стирола трифенилфосфином:

1 — фосфинирование хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола трифенилфосфином при 40°; 2 — то же, при 70°; 3 — то же, при 90°; 4 — фосфинирование хлорметилированного сополимера стирола и дивинила при 90°; 5 — то же, при 100°.

На основании полученных результатов оптимальные условия фосфинирования таковы: третичного фосфина — 2 или 3 моля на элементарное хлорметилированное звено сополимера, температура 90°, среда — диметилформамид (25 мл на 10 г сополимера). При этих условиях степень замещения хлора в сополимере составляет 70—73%. Хлорметилированный сополимер стирола и дивинила набухает в диметилформамиде на 230%. Большая набухаемость его облегчает проникновение реагента в сополимер, заметно повышая этим скорость реакции, что видно из результатов исследования кинетики процесса (см. кривые 4 и 5 на рисунке). Скорость реакции фосфинирования сополимера стирола и дивинила в интервале от 70 до 100° не зависит от температуры и кинетика процесса выражается одной и той же кривой. В табл. 3 даны константы скорости процесса фосфинирования сополимеров стирола при различных температурах.

Данные, приведенные в табл. 3, указывают на более высокую скорость фосфинирования хлорметилированного сополимера стирола и дивинила

по сравнению с сополимером стирола и дивинилбензола. Интересно отметить, что аналогичные константы скорости реакции нами получены и при аминировании тех же сополимеров третичными аминами (от $2,3 \cdot 10^{-5}$ до $6,3 \cdot 10^{-5}$ в случае аминирования хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола и от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $4,28 \cdot 10^{-4}$ в случае аминирования сополимера стирола и дивинила). Поскольку проведенные нами исследования

Таблица 2

Влияние соотношения исходных компонентов на степень превращения хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола в процессе фосфинирования

Взято молей трифенилфосфина на одно звено сополимера	Содержание Cl-при оиевой группе, %	Степень превращения, % от теории
1	8,5	57,5
2	9,52	68,1
3	10,2	73,0
4	8,69	62,0

Таблица 3

Константы скорости реакции фосфинирования хлорметилированных сополимеров стирола трифенилфосфином

Температура реакции, °C	Константы скорости фосфинирования хлорметилированных сополимеров	
	стирола и дивинилбензола	стирола и дивинила
40	$2,8 \cdot 10^{-5}$	—
70	$4,27 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
90	$6,28 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$

процессов аминирования хлорметилированных сополимеров показали, что реакция аминирования в известной мере определяется и структурой радикалов у третичного атома азота, мы считали целесообразным проверить эту закономерность в процессе фосфинирования. С этой целью нами были синтезированы трипропилфосфин и метилдиэтанолфосфин и проведено фосфинирование хлорметилированных сополимеров этими фосфинами. В табл. 4 представлено влияние структуры третичного фосфина на степень превращения хлорметилированных сополимеров стирола и дивинилбензола, стирола и дивинила в процессе фосфинирования.

Таблица 4

Влияние структуры третичного фосфина на степень превращения хлорметилированных сополимеров стирола в процессе фосфинирования

Третичный фосфин	Степень превращения хлорметилированного сополимера, % от теории	
	стирола и дивинилбензола	стирола и дивинила
Трифенилфосфин	70—73	76
Метилдиэтанолфосфин	61	64
Трипропилфосфин	52	58

Таким образом, в результате фосфинирования хлорметилированных сополимеров стирола и дивинилбензола и стирола и дивинила третичными фосфинами получены нерастворимые полимерные четвертичные фосфониевые соединения со степенью превращения от 52 до 76%, в зависимости от степени набухания сополимера и от типа фосфина. Полимерные фосфониевые соединения отличаются от аммониевых нестойкостью их гидроксильных форм и поэтому эти соединения могут существовать только в виде соли, вступающей в реакцию ионного обмена с солями, находящимися в растворе. В табл. 5 приведены некоторые данные о результатах определения констант обмена на нерастворимых полимерных фосфониевых соединениях. Для сопоставления в той же таблице приведены константы обмена нерастворимых полимерных аммониевых соединений.

Сопоставление приведенных данных показывает, что: 1) константа обмена ионов между раствором и оиевыми соединениями зависит от типа радикалов при четвертичном атоме, причем для аммониевых соединений эта зависимость выражена сильнее, чем фосфониевых; 2) константы обмена ионов на фосфониевых соединениях несколько выше констант обмена на близких по структуре аммониевых соединениях. Следовательно, замена

Константы ионного обмена нерастворимых органических полимерных соединений

Обменивающиеся ионы	Наименование группы, заместившей хлор в сополимере					
	триметиламин	триэтиламин	диметиламин	трифенилфосфин	трипропилфосфин	метилдиэтанолфосфин
SO_4^{2-}/Cl^-	1,0	0,25	0,069	0,405	1,2	0,63
SO_4^{2-}/Br^-	3,46	0,37	0,61	0,605	3,1	1,4
SO_4^{2-}/J^-	5,0	1,59	2,4	0,43	5,6	2,3
Cl^-/NO_3^-	2,9	0,92	2,76	2,18	2,2	1,6
Cl^-/CH_3COO^-	0,258	0,116	0,197	0,165	0,28	0,153

аммониевых нерастворимых соединений на фосфониевые позволит несколько облегчить хроматографию анионов из сложных смесей растворов солей

Таблица 6

Емкость полимерных четвертичных фосфониевых соединений, определенная замещением ионов Cl^- на ионы NO_3^- из 0,1 н. раствора $AgNO_3$

Третичный фосфин	Емкость (в мг-экв/г) полимерных фосфониевых соединений на основе сополимера	
	стирола и дивинилбензола	стирола и дивинила
Трифенилфосфин	1,42	1,48
Трипропилфосфин	1,25	1,53
Метилдиэтанолфосфин	1,48	1,56

Процессы фосфинирования не нарушают внешнего вида гранул сополимера и их первоначальной высокой механической прочности. Полимерные фосфониевые соединения на основе сополимеров стирола и дивинилбензола набухают в воде на 30% и насыпной вес их равен 0,55 г/см³; фосфониевые соединения на основе сополимера стирола и дивинила набухают на 120%, а насыпной вес их составляет 0,496 г/см³. Нерастворимые фосфониевые полимерные соединения можно использовать в качестве анионообменных фильтров, переводя их из одной солевой формы в другую. Емкость поглощения полученных нами соединений, определенная замещением хлор-ионов в сополимере на ионы NO_3^- в статических условиях, представлена в табл. 6.

ленная замещением хлор-ионов в сополимере на ионы NO_3^- в статических условиях, представлена в табл. 6.

Выводы

1. В результате реакции фосфинирования хлорметилированных сополимеров стирола с дивинилбензолом и стирола с дивинилом третичными фосфинами получены нерастворимые полимерные четвертичные фосфониевые соединения.

2. Изучение кинетики фосфинирования показало, что скорость реакции зависит от степени набухания сополимера.

3. Степень превращения хлорметилированных сополимеров в фосфониевые соединения не зависит от степени набухания сополимера и, в известной мере, определяется структурой третичного фосфина.

4. Константы обмена полимерных органических соединений зависят от типа радикалов при четвертичном атоме, причем для четвертичных фосфониевых соединений величина констант обмена несколько выше, чем для аммониевых соединений аналогичной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, М., 1960.
2. Е. Б. Тростянская, С. Б. Макарова, А. С. Тевлина, Высокомолек. соед., 4, 1358, 1962.
3. Н. Kawabe, М. Janagita, J. Scient. Res. Inst., 51, 182, 1957; РЖХим, 1959, № 13, 504; 47855.
4. S. Lindenbaum, G. E. Boyd, G. E. Myers, J. Phys. Chem., 62, 995, 1958.
5. Пат. США 2764560; РЖХим, 1959, № 12, 496; 44278П.
6. Н. Kawabe, М. Janagita, J. Sci. Papers. Inst., 53, 240, 1959.
7. Е. Б. Тростянская, С. Б. Макарова, А. С. Тевлина, Хим. пром-сть, 1959, № 7, 577.

INSOLUBLE QUATERNARY PHOSPHONIUM POLYMERS

E. B. Trostyanskaya, S. B. Makarova, I. P. Losev

Summary

This investigation was devoted to elucidating the conditions for preparing insoluble polymeric quaternary phosphonium compounds. Substitution of chlorine in chloromethylated styrene — divinylbenzene or styrene — divinyl copolymers by triphenylphosphine, tripropylphosphine and methyldiethanolphosphine gave 52—73% conversion depending upon the type of phosphine. The rate of reaction depends upon the degree of swelling of the copolymer in dimethylformamide. The rate constant of the reaction varies from $9.2 \cdot 10^{-4}$ to $2.8 \cdot 10^{-5}$. The exchange constant for onium compounds with solutions of salts is determined by the structure of the radicals at the quaternary atom. The value of the exchange constant for phosphonium compounds is somewhat higher than for ammonium compounds of analogous structure.
