

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ  $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛАIII. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АНИОННОВ — ПРОИЗВОДНЫХ  
ПОЛИ- $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА*А. Б. Даванков, И. Санто, П. М. Лило*

Изучение процессов химического превращения сополимеров  $\alpha$ -метилстирола и других метилзамещенных стиролов с диенами имеет важное значение как в теоретическом, так и практическом отношении. Особое значение эти превращения приобретают для синтеза анионитов. Среди этих превращений главенствующая роль принадлежит реакциям хлорметилирования и аминирования. Что касается процессов прямого хлорирования боковых цепей сополимеров метилзамещенных стиролов с целью введения в них подвижных атомов хлора, то они в настоящее время мало изучены и не получили достаточного распространения. Между тем имеются все основания полагать, что в конечном итоге в этих процессах скрыты значительные потенциальные возможности для повышения обменной емкости анионитов. В этом отношении метилзамещенные мономеры стирола, а в их числе и  $\alpha$ -метилстирол ( $\alpha$ -MC), имеют определенные преимущества перед стиролом в отношении возможности синтеза на их основе высокоемких анионитов.

Применение этих мономеров наряду со стиролом позволяет значительно расширить сырьевую базу для производства ионитов и увеличить их ассортимент. При облучении ультрафиолетовым светом в процессе хлорирования сополимеров метилзамещенных стиролов в присутствии катализаторов один из атомов водорода метильных групп может быть замещен атомом хлора [1—3]. По своей подвижности этот атом хлора должен быть идентичен атому хлора, вводимому в сополимер методом хлорметилирования с помощьюmonoхлорметилового эфира в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса [4, 5].

Последующее замещение атомов хлора в боковой цепи в процессах аминирования приводит к получению высокомолекулярных оснований типа первичных или вторичных аминов или четвертичных аммониевых оснований [5—10].

Ранее нами была показана практическая возможность получения гранульных сополимеров  $\alpha$ -MC с дивинилбензолом и другими «спивающими» агентами [11], с последующим превращением их в соответствующие хлорметилированные производные хлорметилированием [12].

Цель настоящей работы заключалась в изучении условий аминирования этих производных и свойств полученных анионитов. В дальнейшем имелось в виду использовать эти данные для повышения обменной емкости анионитов за счет введения основных групп в метильные группы сополимеров.

## Экспериментальная часть

Для аминирования хлорметилированного сополимера  $\alpha$ -МС с дивинилбензолом (ДВБ) (6% ДВБ) был взят продукт в виде гранул правильной сферической формы диаметром 0,5—1,0 мм. Он содержал в своем составе 15,0% хлора, набухаемость его в органических растворителях при 20° колебалась в пределах 138—172% (табл. 1).

В качестве амилирующих средств применяли пиридин, диметиламин, триметиламин, ди- и триэтаноламины. В результате реакции были получены хлориды соответствующих четвертичных аммониевых оснований.

Реакцию аминирования жидкими аминами проводили в трехгорной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой. Хлорметилированный сополимер подвергали предварительному набуханию.

После полного набухания гранул сополимера в диоксане в колбу вводили один из указанных аминов. Нагревание реакционной смеси проводили на водяной бане. По окончании реакции полученную анионообменную смолу отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, слабым раствором соляной кислоты, вновь водой до нейтральной реакции промывных вод и сушили в вакууме при 40° и остаточном давлении 25 мм. В высушенней до постоянного веса смоле определяли азот [13].

Аминирование триметиламином проводили в особой колонке с решетчатым дном. Для этой цели газообразный триметиламин подавали из баллона в нижнюю часть колонки и поглощали набухшим сополимером и слоем находящегося над ним диоксана. Избыток триметиламина нейтрализовали соляной кислотой.

Условия и результаты аминирования хлорметилированных сополимеров  $\alpha$ -МС ДВБ приведены в табл. 2.

**Таблица 1**  
**Условия и результаты аминирования хлорметилированных сополимеров**  
 **$\alpha$ -метилстирола с дивинилбензолом**

Растворитель	Набу- хаемость, %	Растворитель	Набу- хаемость, %
Вода	0	Дихлорэтан	150
Бензол	155	Четыреххлори- стый углерод	171
Метиловый спирт	138	Толуол	139
Ацетон	172	Бутиловый спирт	145
Этиловый спирт	140	Диоксан	145

Из данных таблицы видно, что аминирование протекало с достаточной полнотой химического превращения хлорметилированного сополимера

**Таблица 2**  
**Статическая обменная емкость (СОЕ) полученных анионитов**

Амин	Сополимер, г	Количество амина в молях на 1 моль $\alpha$ -метил- стирола	Диок- сан, г	Темпера- тура, °C	Длитель- ность реакции, часы	Содер- жание азота, %	Степень превраще- ния, %
Пиридин	5	3 : 1	10	98—100	8	3,28	81,6
Триэтаноламин	5	3 : 1	10	98—100	8	2,75	88,0
Диметиланилин	5	3 : 1	10	98—100	8	2,40	69,4
Диэтаноламин	5	3 : 1	10	98—100	8	1,08	38,0
Триметиламин	5	—	10	20	30	3,96	90,5

Таблица 4

## Химическая стойкость (Хст) полученных анионитов

Активная группа анионита	СОЕ, мг-экв/г	Азотная кислота					
		5 н.		7 н.		9 н.	
		СОЕ <sub>Н</sub> , мг-экв/г	Хст, %	СОЕ <sub>Н</sub> , мг-экв/г	Хст, %	СОЕ <sub>Н</sub> , мг-экв/г	Хст, %
Триметиламин	2,85	2,68	94,0	2,62	92,0	2,51	88,0
Пиридин	2,32	1,83	79,0	1,65	71,0	1,54	66,4
Триэтаноламин	1,85	1,78	96,3	1,69	91,4	1,64	88,6

Таблица 5

## Термостойкость полученных анионитов и коэффициент потери (Кп) анионитов

Активная группа анионита	Температура, °С	СОЕ, мг-экв/г	СОЕ <sub>Н</sub> , мг-экв/г	(СОЕ—СОЕ <sub>Н</sub> ), мг-экв/г	Кп, %
Пиридин	60	2,32	2,15	0,17	7,3
Пиридин	80	2,32	1,71	0,61	26,3
Триметиламин	60	2,85	1,69	0,16	5,8
Триметиламин	80	2,85	2,39	0,46	16,1
Триметиламин	100	2,85	2,21	0,64	22,4

в соответствующее аминопроизводное, что объясняется достаточной подвижностью атомов хлора в хлорметильных группах сополимера. Самая высокая степень превращения наблюдалась в случае употребления в качестве аминирующего средства триметиламина.

Для характеристики полученных анионитов проводили испытания их химических и физико-химических свойств. Статическая обменная емкость (СОЕ), определенная обычным способом [14], приведена в табл. 3.

Испытания химической стойкости проводили действием крепкой азотной кислоты. Химическую стойкость (Хст) анионитов выражали условно отношением статической обменной емкости анионитов после контакта с азотной кислотой к обменной емкости исходного продукта. Результаты определения приведены в табл. 4.

Испытание термостойкости анионитов проводили следующим образом: навески ионитов в OH-форме заливали дистиллированной водой и помещали в термошкаф, где нагревали при постоянной температуре в течение 4 час. Коэффициент потери (Кп) ионогенных групп вычисляли по уравнению

$$K_p = \frac{COE - COE_H}{COE} \cdot 100\%,$$

где СОЕ — статическая обменная емкость до нагревания; СОЕ<sub>Н</sub> — статическая обменная емкость после нагревания.

Результаты определения приведены в табл. 5.

Иониты испытывали на набухаемость в некоторых растворителях. Определение производили в аппарате Догадкина при 20°. Относительную

Таблица 6

## Набухаемость полученных анионитов при 20° в различных растворителях

Растворитель	Набухаемость, %	
	активная группа — триметиламин	активная группа — пиридин
Бензол	137	123
Метиловый спирт	142	139
Четыреххлористый углерод	151	127
Дихлорэтан	164	168
Диоксан	185	178

набухаемость выражали процентным отношением объема сополимера в набухшем состоянии к объему его в воздушно-сухом состоянии.

Результаты испытаний приведены в табл. 6.

Аниониты, полученные путем химических превращений сополимеров  $\alpha$ -МС с ДВБ, удовлетворяют требованиям, обычно предъявляемым к анионообменным полимерным материалам. Обменная емкость их достаточно высокая и в отдельных случаях она приближается к теоретически рассчитанной.

Самую высокую химическую устойчивость проявил анионит, содержащий в своем составе пиридиновые кольца, а обменную емкость — анионит, при получении которого был использован в качестве аминирующего средства триметиламин.

Полученные аниониты набухают в органических растворителях. Это дает основание считать их пригодными для осуществления сорбционных процессов в неводных средах, а также применять их в качестве основы для различных прививок с целью увеличения количества ионогенных групп на единицу веса или объема анионита.

### Выводы

1. Изучены условия аминирования хлорметилированных сополимеров  $\alpha$ -метилстирола и дивинилбензола различными аминами. Получен ряд новых анионитов.

2. Исследованы химическая стойкость и ионообменная способность анионитов. Некоторые из них обменивают анионы как в кислой, так и в нейтральной средах.

Химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
11 X 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. McMaster, R. M. Wheaton, J. R. Skidmore, Пат. США 2631999; Chem. Abstrs., 48, 911, 1954.
2. Англ. пат. 679853, 1952; Chem. Abstrs., 47, 8290, 1953.
3. Англ. пат. 679852, 1952; Chem. Abstrs., 47, 8290, 1953.
4. G. F. Jones, Industr. and Engng. Chem., 44, 2686, 1952.
5. K. W. Pepper, H. M. Paisley, M. A. Young, J. Chem. Soc., 1953, 4097.
6. J. C. H. Hwa, Пат. США 2840533, 1958; Chem. Abstrs., 52, 18963, 1958.
7. Англ. пат. 683399, 1952; Chem. Abstrs., 47, 5046, 1953.
8. Англ. пат. 683400, 1952; Chem. Abstrs., 47, 5046, 1953.
9. D. G. Jones, Пат. США 2694702, 1954; Chem. Abstrs., 49, 6651, 1955.
10. W. C. Baumann, R. C. Kellag, Пат. США 2614099; Chem. Abstr., 47, 2401, 1953.
11. А. Б. Даванков, И. Санто, П. М. Лило, Высокомолек. соед., 5, 233, 1963.
12. А. Б. Даванков, И. Санто, П. М. Лило, Высокомолек. соед., 5, 238, 1963.
13. J. Kjeldahl, Z. analyt. Chem., 22, 366, 1883.
14. Е. Б. Тростянская, Ионный обмен и его применение, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 25.

### HIGH MOLECULAR DERIVATIVES OF $\alpha$ -METHYLSTYRENE.

### III. SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SOME ANION EXCHANGER DERIVATIVES OF $\alpha$ -METHYLSTYRENE

A. B. Davankov, I. Santo, P. M. Lilo

#### Summary

The effect of the amination conditions of chloromethylated  $\alpha$ -methylstyrene-divinylbenzene copolymers on the properties of the end products of reaction has been investigated. Various amines and their derivatives have been used as aminating agents. As a result a number of new anion exchangers have been prepared and their anion-exchanging capacity and chemical resistance towards some oxidizing agents have been determined.