

УДК 541.64+547.83+547.821

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ГАЛОГЕНМЕТИЛИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА  
И ДВИНИЛБЕНЗОЛА С ПИРИДИНКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ,  
ПИРИДИНОМ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ***М. Курманалиев, Е. Е. Ергожин, Б. А. Жубанов,  
С. Р. Рафиков*

Ранее нами [1—6] были разработаны методы получения анионообменных и амфотерных ионитов на основе галогенметилированных сополимеров стирола с дивинилбензолом (ДВБ) или диметакриловым эфиром некоторых диоксибензолов и различных изомеров пиридинкарбонových кислот. Для сравнения реакционной способности производных пиридина использованы  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиколины, а также 2,5- и 2,3-лутидины.

Цель данной работы — исследование влияния соотношения реагирующих компонентов, температуры, продолжительности реакции, количества сшивающего агента и структуры исходного полимера на степень превращения галогенметилированных сополимеров стирола в ДВБ.

**Экспериментальная часть**

Исходные полимеры получали сополимеризацией стирола с 2, 4, 6, 8, 12 или 16% ДВБ (от веса стирола) в суспензии. Макропористые образцы сополимеров синтезировали в присутствии изооктана в количестве 40—50% от веса смеси мономеров. По окончании реакции изооктан удаляли обработкой полимера острым водяным паром [7].

Сополимеры хлорметилировали свежеперегнанным монохлордиметиловым эфиром в присутствии  $ZnCl_2$  или  $SnCl_4$  при 57—59°. Содержание хлора в хлорметилированном сополимере составляет 20—23%.

Бром- и иодметилированные сополимеры получали заменой хлора хлорметильной группы на атомы брома или иода [8].

Галоиды определяли сжиганием навески полимера в атмосфере кислорода по Шенггеру. Содержание хлора определяли меркуриметрическим, бром- и иодпотенциометрическим титрованием [9, 10].

Реакцию аминирования галогенметилированных сополимеров проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, контактным термометром и пробоборником. Для аминирования пиридином 20 г хлорметилированного сополимера и 40 мл пиридина помещали в колбу, реакционную смесь при интенсивном перемешивании нагревали до 60° и выдерживали при этой температуре в течение 10 час.

По окончании реакции полученный анионит отфильтровывали и отмывали дистиллированной водой до нейтральной среды фильтрата. Реакцию с пиколинами и лутидинами проводили по этой же методике.

Аминирование пиколиновой кислотой проводили в колбе, куда помещали 10 г хлорметилированного сополимера, 20,4 г пиколиновой кислоты, 120 мл дистиллированной воды или этилового спирта, и реакционную смесь нагревали (в случае воды — до 95—98°, этилового спирта — до 75—78°) при интенсивном перемешивании в течение 8 час. По окончании реакции полимер отфильтровывали и промывали на фильтре этиловым спиртом и дистиллированной водой.

Для аминирования никотиновой кислотой в колбу помещали 20 г хлорметилированного сополимера, 40,5 г никотиновой кислоты, 100 мл диоксана и смесь нагрева-

ли в течение 10 час. при 95—98°. По окончании реакции гранулы полимера отфильтровывали, промывали на фильтре диоксаном, метиловым спиртом и дистиллированной водой.

Для аминирования изоникотиновой кислотой в колбу помещали 30 г хлорметилированного сополимера, 61 г изоникотиновой кислоты, 150 мл смеси этилового спирта с диоксаном (1:1 по объему) и нагревали при интенсивном перемешивании в течение 10 час. при 85—87°. По окончании реакции полимер отфильтровывали, промывали на фильтре диоксаном, этиловым спиртом и водой до нейтральной среды фильтрата.

Реакцию аминирования галогенметилованных сополимеров эфирами пиридинкарбоновых кислот проводили аналогичным образом в среде органических растворителей.

Пиридинкарбоновые кислоты получали по методике, описанной в работе [11].

Анионообменные и катионообменные емкости, насыпной вес, набухаемость, влажность и химическую устойчивость синтезированных амфотерных ионитов и анионитов определяли по известной методике [12, 13].

Механическую прочность ионитов определяли следующим образом. 50 мл набухшего в воде полимера помещали в мерный цилиндр на 150 мл с притертой пробкой, заливали 75 мл дистиллированной воды и встряхивали в течение 8 час. с частотой 100 мин<sup>-1</sup>. После этого измеряли объем ионита в цилиндре и подвергали мокрому ситовому анализу. Фракция ионита, прошедшая через сито с отверстием 0,25 мм, характеризует количество разрушенных частиц. Механическую прочность (%) ионитов определяли как отношение объема (или веса) полимера, оставшегося после отсева разрушенных частиц, к объему ионита до встряхивания.

Для исследования использовали образцы галогенметилованных сополимеров стирола и ДВБ с диаметром гранул 0,25—0,50 мм. Для улучшения диффузии реагирующих веществ аминирование обычных сополимеров проводили после предварительного их набухания в диоксане. Макропористые образцы аминировали без набухания в органическом растворителе.

## Результаты и их обсуждение

Влияние соотношения реагирующих веществ на статическую обменную емкость (СОЕ) ионита показано в табл. 1.

Как видно из табл. 1, с увеличением количества пиколинов емкость ионита увеличивается. Достаточно полное замещение хлора хлорметильной группой достигается при соотношении реагентов 1:3. Большой избыток производных пиридина не влияет на степень превращения полимера. В случае пиридинкарбоновых кислот и их эфиров для полного превращения полимеров достаточно двукратного избытка кислот или их эфиров в расчете на 1 *осново-моль* хлорметилованных сополимеров.

Во всех случаях с повышением температуры емкость анионита постепенно увеличивается. Например, при аминировании обычного хлорметилованного сополимера стирола и ДВБ (2%) β-пиколином при 40° за 4 часа

Таблица 1  
Зависимость СОЕ анионита от количества пиколина и хлорметилованного сополимера

Количество пиколина на 1 <i>осново-моль</i> сополимера в молях	СОЕ по 0,1 н. раствору HCl			Количество пиколина на 1 <i>осново-моль</i> сополимера в молях	СОЕ по 0,1 н. раствору HCl		
	α-пиколин	β-пиколин	γ-пиколин		α-пиколин	β-пиколин	γ-пиколин
1:1,0	2,21	2,14	2,09	1:3,5	2,84	3,28	3,37
1:2,0	2,54	2,73	2,95	1:4,0	2,87	3,28	3,39
1:2,5	2,80	3,11	3,32	1:5,0	2,90	3,29	3,39
1:3,0	2,84	3,23	3,36				

емкость ионита достигает 1,80, при 60° — 2,15, при 80° — 2,80 и при 100° — 3,12 *мг-экв/г*. Установлено, что при 100° наблюдается разрушение гранул полученного ионообменника. Поэтому в дальнейших исследованиях в случае пиридина и его метилзамещенных производных реакцию проводили при 60°.

Установлено, что на степень превращения хлорметилированных сополимеров стирола с ДВБ значительное влияние оказывают структура исходного полимера, природа амина и продолжительность реакции (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что при аминировании макропористых хлорметилированных сополимеров стирола и ДВБ (2%)  $\gamma$ -пиколином,  $\alpha$ -пиколином, 2,3-лутидином,  $\beta$ -пиколином, пиридином и 2,5-лутидином за 4 часа СОЕ анионита составляет 3,60; 2,90; 2,40; 3,50; 3,30; 2,50; обычных — 2,80; 2,40; 1,90; 2,80; 2,60 и 1,95 мг-экв/г соответственно. Показано, что применение макропористых сополимеров позволяет достигнуть более высокой степени аминирования при одинаковых условиях и упростить процесс. Максимальная степень превращения макропористых хлорметилированных

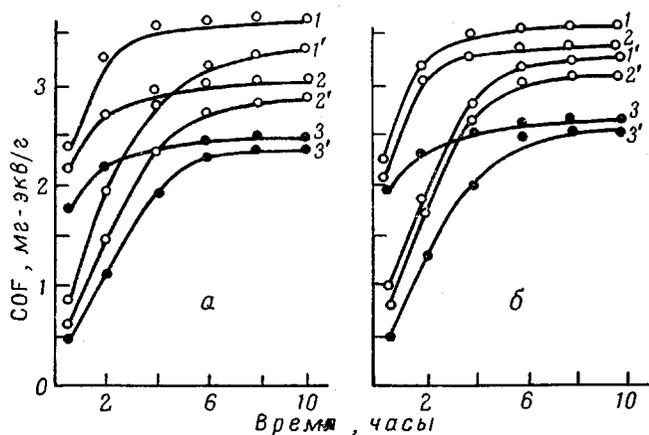


Рис. 1. Сравнительные кинетические кривые аминирования макропористых (1—3) и обычных (1'—3') хлорметилированных сополимеров с пиридином и метилзамещенными пиридинами:

а:  $\gamma$ -пиколин (1, 1'),  $\alpha$ -пиколин (2, 2') и 2,3-лутидин (3, 3');  
б:  $\beta$ -пиколин (1, 1'), пиридин (2, 2') и 2,5-лутидин (3, 3')

полимеров происходит за 4—6, обычных — за 10—12 час. В случае бром- и иодметилированных сополимеров обычной структуры реакция полностью завершается при 45 и 35° за 4 и 3 час. соответственно.

На основании проведенных исследований установлено, что по активности в реакциях взаимодействия с хлорметилированными сополимерами пиридин и его метилзамещенные производные можно расположить в следующий ряд:  $\gamma$ -пиколин >  $\beta$ -пиколин > пиридин >  $\alpha$ -пиколин > 2,5-лутидин > 2,3-лутидин. Анионообменная емкость полученных полимеров составляет 2,5—3,6 мг-экв/г, набухаемость в воде 2,0—2,5 мл/г.

Найдено, что при аминировании хлорметилированных сополимеров обычной и макропористой структур пиридинкарбоновыми кислотами количество ДВБ в пределах 2—8% не оказывает значительного влияния на величину СОЕ амфотерного ионита. При взаимодействии макропористых хлорметилированных сополимеров стирола и ДВБ (2,6 или 8%) с пиколиновой кислотой за 8 час. анионообменная емкость полимера составляет 2,65, 2,45 и 2,35; никотиновой — 2,40, 2,30 и 2,20 или изоникотиновой — 3,10, 2,90 и 2,80 мг-экв/г соответственно. В случае обычных хлорметилированных сополимеров СОЕ ионитов несколько ниже, чем у макропористых.

Как видно из рис. 2, при взаимодействии хлорметилированных сополимеров обычной структуры с изоникотиновой, пиколиновой и никотиновой кислотами за 5 час. анионообменная емкость составляет 2,40, 2,25 и 1,90, макропористых — 2,90, 2,50 и 2,35 мг-экв/г соответственно. Наиболее высокая степень превращения в случае обычных сополимеров достигается за 12, макропористых — за 6 час. Статическая анионообменная емкость полу-

ченных амфотерных ионитов по 0,1 н. раствору HCl составляет 2,4—3,6, катионообменная емкость по 0,1 н. раствору едкого натрия достигает 2,4—2,9 мг-экв/г.

Насыпной вес анионитов обычной структуры находится в пределах 0,65—0,72, макропористой — 0,50—0,62 г/мл. Набухаемость в OH<sup>-</sup>- и Cl<sup>-</sup>-формах в воде приблизительно одинакова; обычных — от 2,1 до 2,5, макропористых — от 2,7 до 3,2 (содержание ДВБ в сополимере 2%).

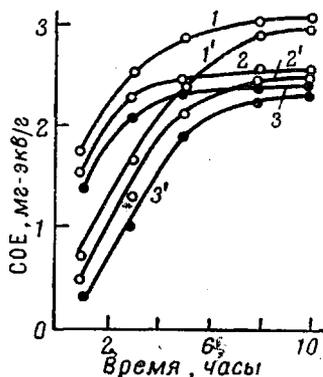


Рис. 2

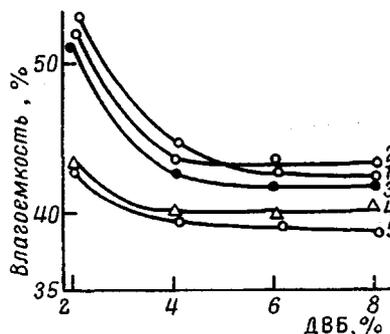


Рис. 3

Рис. 2. Сравнительные кинетические кривые взаимодействия макропористых (1—3) и обычных (1'—3') хлорметилированных сополимеров стирола и дивинилбензола (2%) с изоникотиновой (1, 1'), пиколиновой (2, 2') и никотиновой (3, 3') кислотами

Рис. 3. Влияние содержания дивинилбензола в сополимере на влагоёмкость анионообменников:

1 —  $\gamma$ -пиколин, 2 —  $\beta$ -пиколин, 3 —  $\alpha$ -пиколин, 4 — 2,5-лутидин и 5 — 2,3-лутидин

Результаты исследований химической устойчивости полученных анионообменных и амфотерных ионитов в 5 н. растворе серной и 1 н. растворе азотной кислот представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, синтезированные иониты достаточно устойчивы в указанных средах.

Механическая прочность ионитов составляет: обычных — 98,5 — 99,0, пористых — 99,3—99,7%.

Из рис. 3 видно, что влагоёмкость зависит от плотности поперечных связей, характера и количества активных групп.

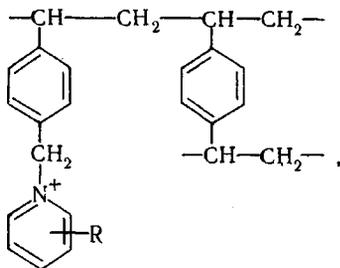
Таблица 2

Химическая устойчивость ионитов в растворах кислот

Амилирующий агент	Анионообменная емкость, мг-экв/г			Химическая устойчивость, %	
	исходная	после обработки растворами		5 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 н. HNO <sub>3</sub>
		5 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 н. HNO <sub>3</sub>		
$\alpha$ -Пиколин	2,84	2,69	2,53	94,7	90,8
$\beta$ -Пиколин	3,23	3,01	2,85	92,8	91,6
$\gamma$ -Пиколин	3,36	3,09	2,89	92,6	89,2
Пиридин	3,07	2,70	2,78	87,9	88,2
2,5-Лутидин	2,48	2,16	2,23	87,5	89,9
2,3-Лутидин	2,36	2,11	2,16	90,4	90,8
Пиколиновая кислота	2,50	2,36	2,26	94,6	90,4
Никотиновая кислота	2,31	2,12	2,14	91,2	91,3
Изоникотиновая кислота	2,98	2,79	2,63	93,3	91,8

В ИК-спектрах полученных анионитов и амфотерных ионообменников присутствуют характеристические полосы ( $\text{см}^{-1}$ ) поглощения связей  $-\text{CH}_3$  (1450, 1410 и 1380) и  $\text{COOH}$  (2450, 1950, 1710 и 1350) пиколинов и пиридинкарбоновых кислот. Полосы поглощения валентных и деформационных колебаний групп  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  (1270 и 670),  $-\text{CH}_2\text{Br}$  (1205 и 620) и  $-\text{CH}_2\text{I}$  (1160—580) резко понижаются. Имеются также частоты 1,2-, 1,3-, 1,4-, 2,3- и 2,5-замещенных бензольных колец.

На основании проведенных исследований структуру синтезированных анионообменников и амфотерных ионитов можно представить следующим образом:



где R = H,  $\text{CH}_3$  или  $\text{COOH}$

Считаем приятным долгом выразить благодарность Б. В. Суворову и А. Д. Кагарлицкому за консультацию и помощь, оказанную при получении образцов пиридинкарбоновых кислот.

### Выводы

Изучены реакции взаимодействия обычных и макропористых галогенметилированных сополимеров стирола и дивинилбензола с пиридинкарбоновыми кислотами, моно- и диметилзамещенными пиридинами. Установлено, что максимальная степень аминирования макропористых хлорметилированных сополимеров происходит за 4—6, обычных — за 10—12 час. Исследованы структуры и свойства полученных анионитов и амфотерных ионообменников.

Институт химических  
наук АН КазССР

Поступила в редакцию  
18 I 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Е. Ергожин, Б. А. Жубанов, Б. В. Суворов, А. Д. Кагарлицкий, М. Курманалиев, Авт. свид. 317669, 1970; Бюлл. изобретений, 1971, № 31, 89.
2. Е. Е. Ергожин, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, М. Курманалиев, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2366.
3. Е. Е. Ергожин, М. Курманалиев, Материалы второй научной конференции молодых ученых АН КазССР, 1970, стр. 216.
4. Е. Е. Ергожин, Сб. Химия мономеров и полимеров, изд-во «Наука», 1971, стр. 3.
5. М. Курманалиев, Е. Е. Ергожин, Вестник АН КазССР, 1971, № 9, 53.
6. М. Курманалиев, Е. Е. Ергожин, С. Р. Рафиков, Изв. АН КазССР, серия химич. 1972, № 3, 49.
7. Е. Е. Ергожин, Сб. Мономеры и полимеры, изд-во «Наука», 1969, стр. 53.
8. С. В. Рогожин, В. В. Коршак, В. А. Давакков, Л. А. Маслова, Высокомолек. соед., 8, 1275, 1966.
9. Н. В. Соколов, В. А. Орестова, Н. А. Николаева, Ж. аналит. химии, 14, 472, 1959.
10. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, изд-во «Наука», 1967.
11. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, А. Д. Кагарлицкий и др., Авт. свид. 235764, 1966; Бюлл. изобретений, 1969, № 6, 27.

12. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
13. К. М. Ольшанова, М. А. Потапова, В. Д. Копылова, Н. М. Морозова, Руководство по ионообменной распределительной и осадочной хроматографии, изд-во «Химия», 1965.

**STUDY OF THE REACTION BETWEEN HALOMETHYLATED  
COPOLYMERS OF STYRENE AND DIVINYLBENZENE  
WITH PYRIDINE-CARBOXYLIC ACIDS, PYRIDINE AND THEIR  
DERIVATIVES**

*M. Kurmanaliev, E. E. Ergozhin, B. A. Zhubanov, S. R. Rafikov*

S u m m a r y

The interaction of ordinary and macroporous halomethylated copolymers of styrene and divinylbenzene with pyridine-carboxylic acids, mono- and dimethyl-substituted pyridines has been studied. It has been found that maximum amination of macroporous chloromethylated copolymers is achieved in 4—6 and of ordinary ones in 10—12 hours. The structure and properties of the anionites and amphoteric ion-exchangers obtained have been examined.

---