

УДК 541(64+127):547.535.141

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОСФИНИРОВАНИЯ  
ХЛОРМЕТИЛИРОВАННЫХ МАКРОПОРИСТЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА**

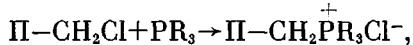
**Ильинский А. А., Лейкин Ю. А., Филиппов Е. А.,  
Семений В. Я.**

Исследованы кинетические закономерности реакции фосфинирования макропористых хлорметилированных сополимеров стирола и дивинилбензола. Показана хорошая адекватность псеводогомогенной модели с учетом эффекта взаимодействия прореагировавших и непрореагировавших групп. Проведен расчет констант скоростей реакций в интервале температур 60–80°. Рассчитаны величины  $E_a$  и предэкспонент уравнения Аррениуса для реакции фосфинирования в отсутствие иодистого калия и для случая катализа КI. Проведен сравнительный анализ констант и параметров обеих реакционных серий. Показано, что константы скорости реакции фосфинирования триалкилфосфинами различного строения подчиняются уравнению Гамметта. Получены аниониты с высоким содержанием фосфониевых ионогенных групп. Проведены сравнительные термогравиметрические исследования анионитов с группами P, N, S – содержащих ониевые оснований. Обсуждены основные закономерности термоокислительной деструкции.

Интерес к синтезу и исследованию анионитов с группами четвертичных ониевых оснований обусловливается высокой специфичностью этих групп в процессах анионного обмена [1]. В литературе отмечались трудности синтеза подобных ионитов и относительно малые степени превращения при получении ониевых групп полимераналогичными реакциями хлорметилированных сополимеров стирола со спивающими агентами [2]. Так, при использовании ряда растворителей, содержание фосфора в подобных анионитах даже для лабораторных образцов не превышало 4,4%. Мольная степень превращения, рассчитанная по методике [3], составляла 0,3–0,56 как для слабо- (диоксан, дихлорэтан), так и для сильнополярных (ДМФ, нитрометан) растворителей.

Нами исследована кинетика полимераналогичных превращений в реакциях фосфинирования макропористого хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола (ХМС) различными триалкилфосфинами. В качестве растворителей были использованы высшие спирты  $C_3$ – $C_6$ , что позволило повысить степень превращения практически до единицы.

При проведении реакций



где  $\Pi$  – полимер, на трехмерных пористых сополимерах большое значение имеет доступность реакционноспособных групп для молекул жидкого реагента, определяющаяся порометрическими характеристиками матрицы. Для наших исследований был выбран сополимер стирола и дивинилбензола, пористая структура которого формировалась в присутствии синтина (10 об. % дивинилбензола в присутствии 80 об. % синтина). При выборе растворителей в ряду спиртов показано, что полярность спирта мало сказывается на характере фосфинирования, а конечная степень превращения зависит, в основном, от температуры реакции (табл. 1). При этом в случае фосфинирования триметилолфосфином растворимые продукты реакции отсутствуют. Если принять, что  $(1-F) \cdot c_n = [\text{CH}_2\text{Cl}]$ , где  $F$  – степень

Таблица 1

**Зависимость степени превращения от условий фосфинирования  
хлорметилированного сополимера**

Фосфин	Растворитель	T°	Мольное соотношение фосфин : ХМС	[Cl] исх., ммоль/г	Конверсия *	
					P, %	F <sub>мол</sub>
P(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	70	1,85	5,55	3,76	0,271
	CH <sub>3</sub> OH	80	1,85	5,55	6,01	0,506
	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	100	1,25	5,21	8,46	0,930
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	ДМФ	100	1,15	5,41	2,75	0,214
	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	100	1,15	5,41	3,59	0,307

\* Для времени выдержки 10 ч.

превращения,  $F \cdot c_{\phi}$  — концентрация фосфониевых групп в полимере,  $c_{\phi}$  — концентрация триметилофосфина в фазе полимера,  $[CH_2Cl]$  — концентрация непрореагировавших хлорметильных групп, то получим формальное выражение для константы равновесия в виде [4]

$$K_p^T = \frac{F_{\max}^T}{1 - F_{\max}^T} c_{\phi}$$

Температурная зависимость  $K_p^T$  подчиняется уравнению Вант-Гоффа

$$\ln K_p^T = \ln K_p^0 - \Delta H'/RT = 43,91 - 15440/T \quad (r_{\text{кор}} = 0,998)$$

Для дальнейших кинетических исследований в качестве растворителя был выбран изобутиловый спирт, обеспечивающий степени превращения  $F \sim 1$ .

Проверка применимости различных диффузионных моделей (внутренняя диффузия, внутренняя+внешняя диффузия и химическая реакция+внутренняя диффузия) для фосфинирования показала, что процесс не описывается ни одной из рассмотренных моделей. Действительно, реакция проводилась при большом мольном избытке фосфина (10 : 1) на хлорметилированном слабонабухающем макропористом сополимере, имеющем свободный объем пор 0,6 см<sup>3</sup>/г, что обеспечивает достаточное для полного прохождения реакции содержание жидкого реагента в порах и отсутствие внутридиффузионного лимитирования.

Хорошее соответствие показала псевдогомогенная модель, описывающая химическую реакцию в избытке жидкого реагента на трехмерном сополимере с короткоцепными кластерами [5]. В отличие от длинноцепных полимеров, для которых кинетика полимераналогичного превращения описывается по классической схеме триад тремя константами в соответствии с уравнением Маккарри, сильносшитые макропористые полимеры имеют лишь короткоцепные кластеры ( $n=2-4$ ) в определенном наборе. При этом простые статистические модели показывают, что кинетика такой реакции может быть описана лишь с использованием двух констант. Содержание групп с различным окружением определяется статистическим набором кластеров, а соотношение содержания в полимере этих двух типов групп характеризуется величиной  $N$ .

В интегральной форме кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$F_t = 1 - \left( 1 - \frac{k_0 N}{k_0 - k_2} \right) \exp(-k_0 t) - \frac{k_0 N}{k_0 - k_2} \exp(-k_2 t) \quad (1)$$

Расчет проводили по радиально-сеточному методу поиска минимума дисперсии неадекватности на ЭВМ [5]. В качестве  $F$  использовали величины мольной степени превращения по работе [3].

На рис. 1 приведены экспериментальные и расчетные зависимости степени превращения от времени для фосфинирования при различных условиях проведения реакции. Как видно, предложенная модель адекватно

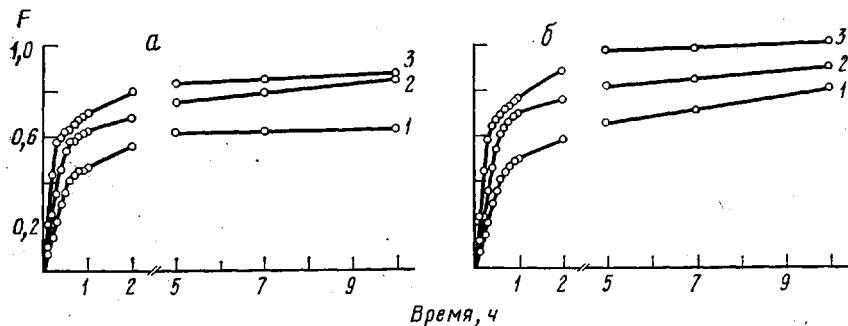


Рис. 1. Кинетика взаимодействия хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола с трипропилфосфином: *а* – без катализатора, *б* – в присутствии 0,1 г-моля КІ. Температура 60 (1), 70 (2) и 80° (3). Точки – эксперимент, сплошные линии – расчет

описывает данные эксперимента в широких интервалах экспериментальных параметров.

В табл. 2 приведены величины констант псевдогомогенной модели (уравнение (1)) для реакционных серий в отсутствие и присутствии катализатора КІ. В ряду величин  $k_0$  для обеих серий различие констант статистически недостоверно. Такое же положение наблюдается и для параметра  $N$ . В то же время константы  $k_2$  для катализитической серии значительно больше таковых для серии без катализатора. Температурные зависимости констант хорошо подчиняются уравнению Аррениуса по всем параметрам модели как для реакционной серии без катализатора, так и при катализе КІ (величины  $E_a$  выражены в кДж/моль).

$$\left. \begin{array}{l} \ln k_0^T = 7,393 - 41,48/RT \\ \ln k_2 = 6,373 - 49,41/RT \\ \ln N = -10,98 + 28,24/RT \end{array} \right\} \begin{array}{l} (r_{\text{кор}} = 0,995) \\ (r_{\text{кор}} = 0,964) \\ (r_{\text{кор}} = 0,998) \end{array} \text{без катализатора}$$

$$\left. \begin{array}{l} \ln k_0^T = 6,268 - 38,31/RT \\ \ln k_2 = 24,89 - 99,87/RT \\ \ln N = -14,13 + 37,22/RT \end{array} \right\} \begin{array}{l} (r_{\text{кор}} = 0,999) \\ (r_{\text{кор}} = 0,974) \\ (r_{\text{кор}} = 0,947) \end{array} \text{в присутствии катализатора}$$

Значения первых предэкспоненциальных множителей в уравнении (1) (табл. 2), характеризующих долю первой реакции, возрастают с температурой по мере разрушения физических связей в структуре сополимера. При этом их величины доказывают неприменимость смешаннодиффузионной модели, для которой они должны находиться в пределах 0,39–0 [6].

Значения кинетических параметров  $E_a$  и  $\ln k_i^0$  для катализитической серии, особенно по  $k_2^T$ , значительно выше, и добавка катализатора позволяет эффективно провести конечную стадию реакции. Величины  $E_a$  достаточно высоки для обеих серий и лежат выше таковых для внутри- и внешнеэдиффузионной кинетики. С использованием кинетических параметров можно хорошо описать обе реакционные серии в исследованном температурном интервале.

Для оценки реакционной способности триалкилфосфинов были исследованы начальные скорости реакций фосфинирования ХМС. Как было показано ранее, начальная скорость псевдогомогенных реакций по уравнению (1) соответствует величине  $\beta = k_0(1-N)$ . Полученные данные приведены в табл. 3.

Уравнение Гамметта с использованием  $\sigma_R^\Phi$  по Кабачнику

$$\lg \beta_R = -4,999 - 0,474 \sum \sigma_R^\Phi \quad (r_{\text{кор}} = 0,998),$$

а также с использованием  $\sigma^*$

$$\lg \beta_R = -3,488 - 0,444 \sum \sigma^* \quad (r_{\text{кор}} = 0,998)$$

Таблица 2

Величины констант псевдогомогенной модели для реакции полимераналогичного фосфинирования трипропилфосфином хлорметилированных пористых сополимеров стирола и дивинилбензола

Константа	Значение константы при температуре реакции, К		
	333	343	353
$k_0 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	5,15 5,06	7,35 7,75	12,1 11,8
$k_2 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	0,0958 0,104	0,205 0,175	0,262 0,286
$N$	0,459 0,469	0,353 0,340	0,257 0,286
$1 - \frac{k_0 N}{k_0 - k_2}$	0,532 0,532	0,637 0,653	0,737 0,737

Примечание. В числителе — константы, полученные расчетом экспериментальных данных, в знаменателе — рассчитанные по уравнению Аррениуса.

Таблица 3

Изменение реакционной способности фосфинов  $\text{PR}_3$  в реакции полимераналогичного превращения

R	$\sigma_R^\Phi$	$\beta \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$		R	$\sigma_R^\Phi$	$\beta \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	
		эксперимент	расчет			эксперимент	расчет
$-\text{C}_4\text{H}_9$	-1,219	50,8	54,2	$-\text{CH}_2\text{OH}$	-0,546	5,75	5,99
$-\text{C}_8\text{H}_7$	-1,177	48,1	47,3	$-\text{C}_6\text{H}_5$	-0,481	5,01	4,84
$-\text{C}_2\text{H}_5$	-1,101	40,3	36,9				

хорошо описывают изменение реакционноспособности различных триалкилфосфинов в реакциях фосфинирования. Экспериментальные и рассчитанные по этому уравнению величины  $\beta_R$  весьма близки (табл. 3).

При сравнении величин  $\rho$ , полученных в полимерной серии, с данными работы [7] по гомогенному фосфинированию триалкилфосфинов иодистым этилом в ацетоне

$$\lg k = -3,061 - 0,767 \sum \sigma^* \quad (r_{\text{коп}} = 0,980)$$

видно, что различие в значениях свободных членов уравнений невелики, в то время как величины  $\rho$  для полимерной серии значительно ниже. Следует отметить, что значения  $\beta$  характеризуют эффективные константы скорости  $\partial \ln(1-F)/\partial t$  при  $F \rightarrow 0$  и величины  $\rho$  для них обычно меньше, чем для  $k_0$ .

Разработан оптимальный режим фосфинирования, обеспечивающий практически полную конверсию, что весьма редко наблюдается для реакций полимераналогичных превращений, применяемых при синтезе ионитов. Так, по данным элементного анализа,  $[\text{P}] = 7,6\%$  (2,45 ммоль/г) и  $[\text{Cl}] = 8,7\%$  (2,45 ммоль/г); содержание ионного хлора после промывки 5%-ной серной кислотой 2,42 ммоль/г.

В ИК-спектрах ионита ЧФО с трипропилфосфониевыми группами в отличие от спектров фосфорильных производных, содержащих группировку  $\equiv \text{P}=\text{O}$ , не наблюдается полос высокой интенсивности, относящихся к

фосфорной группировке. Наиболее интенсивные полосы в спектре характерны для плоскостных колебаний C=C вблизи 1400 см<sup>-1</sup> и внеплоскостных колебаний C—H в дизамещенных ароматических ядрах в области мета- и пара-замещения при 1000–1100 см<sup>-1</sup> и 750–860 см<sup>-1</sup>. Поглощение средней интенсивности наблюдается в области 2890–2960 см<sup>-1</sup>, характерной для валентных (1450–1500 см<sup>-1</sup>) и деформационных (1350–1450 см<sup>-1</sup>) колебаний C—H в алканах. Дипропилfosфиноксидные группы, получающиеся при термоокислительной деструкции трипропилфосфониевых групп, а также непрореагировавшие CH<sub>2</sub>Cl-группы, по данным спектров, не обнаружены. Далее с целью установления специфики термодеструкции фосфониевых анионитов были проведены термогравиметрические исследования синтезированных ионитов (рис. 2). Как видно из кривых ТГА, потери веса с образованием газообразных продуктов для фосфониевых анионитов при 200–280° значительно ниже, чем для аммониевых анионитов. Ход кривых ДТА в области 100–200° для P- и N-содержащих анионитов также противоположен: для N-содержащих наблюдаются эндотермические пики, для P-содержащих — экзотермические. Это объясняется превалирующим характером экзотермических про-

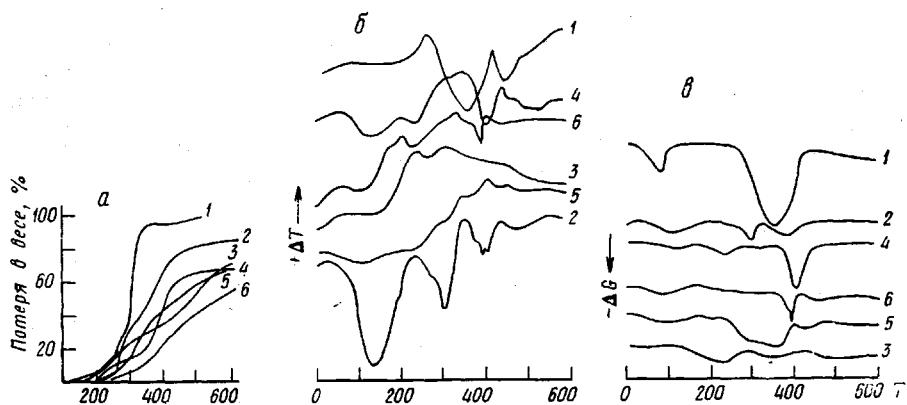


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа различной структуры олиевых анионитов в Cl-форме: а — кривые потери веса, б — кривые ДТА, в — кривые ДТГ. 1 — исходный сополимер стирола и дивинилбензола, 2 — trimetilbenzillammonиевый анионит АВ-17, 3 — trimetilbenzilsульфониевый анионит, 4 — benzilpiridиниевый анионит, 5 — triprопилbenzилфосфониевый анионит, 6 — trimetilolbenzилфосфониевый анионит

цессов образования новых P-связей в случае спшивания и окисления продуктов деструкции P- и S-олиевых групп.

Данные ТГА и дифференциальной термогравиметрии показывают, что при деструкции S-, P- и N- содержащих олиевых оснований наименее интенсивное газообразование происходит в случае фосфониевых групп. Величина теплового эффекта в этой области определяется термоокислительной деструкцией фрагментов Ar—CH<sub>2</sub>—N≡ и Ar—CH<sub>2</sub>—P≡. При деструкции алифатических групп —N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> триалкиламмония процесс идет более глубоко и с большей скоростью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тростянская Е. Б., Макарова С. Б. Ж. прикл. химии, 1966, т. 39, № 8, с. 1754.
2. Тростянская Е. Б., Макарова С. Б., Лосев И. П. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 3, с. 325.
3. Коршак В. В., Лейкин Ю. А., Амелина Ж. С., Поликарпова А. П. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 6, с. 440.
4. Лейкин Ю. А., Гладков С. Ю., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 4, с. 919.

5. Лейкин Ю. А., Коршак В. В., Гладков С. Ю., Тарасова Т. И., Халед А., Черкасова Т. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1220.
6. Шатаева Л. К., Кузнецова Н. Н., Елькин Г. Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979, с. 286.
7. Henderson W. A., Buckler S. A. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 22, p. 5794.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт химической технологии

Поступила в редакцию  
26.IX.1982

## STUDY OF KINETICS OF PHOSPHINATION OF CHLOROMETHYLATED MACROPOROUS COPOLYMERS OF STYRENE AND DIVINYL BENZENE

*Il'inskii A. A., Leikin Yu. A., Filippov Ye. A.,  
Semenit V. Ya.*

### Summary

The kinetic regularities of phosphination of macroporous chloromethylated copolymers of styrene and divinyl benzene have been studied. The good adequacy of pseudo-homogeneous model taking into account the interaction of reacted and unreacted groups was shown. The rate constants for the 60-80° temperature range were calculated. The  $E_a$  and preexponent values of Arrhenius equation were calculated for the cases of catalysis by KI and in its absence. The constants and parameters of both series were comparatively analysed. The rate constants of phosphination by trialkyl phosphines of various structure were shown to obey the Gammet equation. Anionites with high content of phosphonium ionogenic groups were synthesized. Anionites with groups of P,N,S-containing onium bases were comparatively studied by TGA. The main regularities of process of thermooxidative degradation were discussed.