

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVII

1985

№ 1

УДК 541 (64+183.12)

## ВОДОРАСТВОРIMЫЕ АНИОНITЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА И ЦИАНПИРИДИНОВ

*Ергожин Е. Е., Турлыбекова Б., Таусарова Б. Р.*

Синтезированы новые водорастворимые анионообменные полимеры на основе хлорметилированного полисульфона. Хлорметилирование полисульфона подчиняется закономерностям реакции первого порядка с энергией активации 28,5 кДж/моль. Максимальное содержание хлора в образцах составляет 16–17%. Химической модификацией хлорметилированного полисульфона 3-циан-, 5-метил-2-циан- и 2,5-дицианпиридинами в среде ДМФ получены аниониты с четвертичными пиридиновыми группами. Найдены оптимальные условия их синтеза, изучены структура и свойства промежуточных и конечных продуктов реакции.

В связи с широким внедрением ионообменных материалов в различных областях науки и техники в качестве коагулянтов, флокулянтов и пролонгаторов действия физиологически активных веществ особое внимание уделяется синтезу и исследованию новых водорастворимых полиэлектролитов [1, 2].

Особое место среди полимерных материалов занимает промышленный термопластичный полисульфон, содержащий мостиковую сульфоновую группу в полимерной цепи и обладающий комплексом ценных свойств – повышенной термостойкостью, механической прочностью, устойчивостью к термоокислительной деструкции и ионизирующей радиации. Поэтому применение полисульфона для синтеза линейных ионитов представляет большой практический интерес.

Цель настоящей работы – синтез и исследование свойств новых водорастворимых полиэлектролитов на основе полисульфона и цианпиридинов.

Полисульфон получали взаимодействием дифенилоксида с хлорсульфоновой кислотой в среде хлорбензола в присутствии  $\text{FeCl}_3$  в качестве катализатора при комнатной температуре ( $\eta_{\text{нд}}^{25}=0,51 \text{ дL/g}$  в ДМФ, 0,5 г/100 мл).

Монохлордиметиловый эфир (МХДЭ) получали по методике [3].

ДМФ перегоняли непосредственно перед опытом, отбирали фракцию с т. кип. 151°/12 мм рт. ст.

3-Цианпиридин (т. пл. 49°), 2,5-дицианпиридин (т. пл. 113°) и 5-метил-2-цианпиридин (т. пл. 71–72°) перекристаллизовывали из этилового спирта.

Хлорметилирование полисульфона проводили в присутствии 1,5–20 молей МХДЭ и 0,4 молей  $\text{SnCl}_4$  при 10–40° в течение 2–3 ч. Хлорметилированный полисульфон высаживали в серный эфир, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Для изучения кинетики хлорметилирования полисульфона через определенные промежутки времени отбирали пробы и определяли в них содержание хлора по методу Шенигера [4].

Реакцию хлорметилированного полисульфона с цианпиридинами проводили в среде свежеперегнанного ДМФ при 50–110° в течение 3–5 ч [5]. Для исследования влияния продолжительности и температуры реакции на степень аминирования хлорметилированного полимера через определенные промежутки времени отбирали пробы и определяли в них содержание остаточного хлора, азота и обменную емкость по 0,1 н. раствору  $\text{HCl}$ .

Вязкость растворов полимеров измеряли в вискозиметре Уббелоде при 25°. Кривые потенциометрического титрования снимали на pH-метре при 20°. Для этого полимеры переводили в OH-форму пропусканием водных растворов ионитов в Cl-форме через свежерегенерированный анионит AB-17.

Электросопротивление водных растворов полимеров измеряли с помощью кондуктометра ОК-102/1 с термостатирующей ячейкой при 20±0,1°.

ИК-спектры хлорметилированных полисульфонов, анионитов и цианпиридинов записывали на спектрофотометре UR-20 в таблетках с KBr.

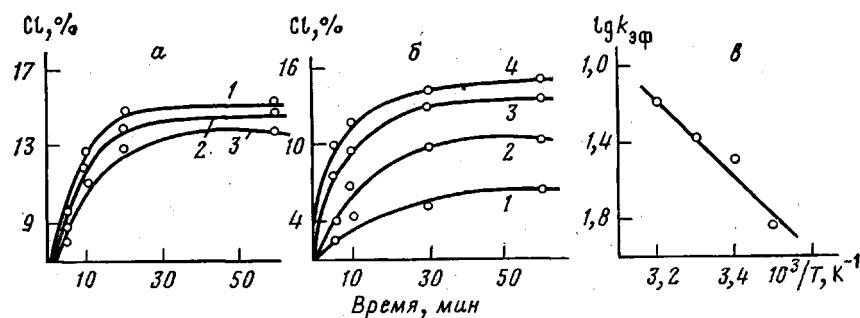


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость содержания хлора от природы катализатора (a), температуры (б) и зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  (с). а: 1 –  $\text{SnCl}_4$ , 2 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3 –  $\text{SnCl}_2$ ; б: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40°

Рис. 2. Влияние количества МХДЭ на содержание хлора в полисульфоне: 1 –  $\text{SnCl}_4$ , 2 –  $\text{SnCl}_2$

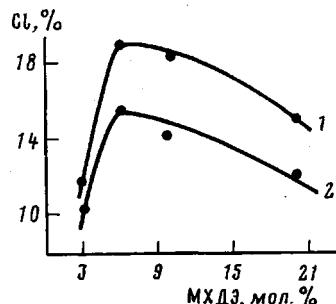


Рис. 2

Синтез растворимых полиэлектролитов осуществляли взаимодействием хлорметилированного полисульфона с цианипиридинами. Поскольку процесс получения растворимых полиэлектролитов протекает через стадию хлорметилирования, нами изучена эта реакция для полисульфона. Исследовали влияние температуры, природы катализа, количества хлорметилирующего агента и продолжительности реакции на степень превращения полисульфона.

Полисульфон хлорметилировали с помощью МХДЭ в присутствии катализаторов Фриделя – Крафтса. Основная трудность при этом заключалась в необходимости сохранения линейной структуры полимеров в процессе введения хлорметильных групп.

Для хлорирования полисульфона нами были использованы катализаторы  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{SnCl}_2$  (рис. 1, а). Найдено, что в присутствии  $\text{SnCl}_4$  достигается наибольшая степень превращения полимера. Содержание хлора в полисульфоне за 1 ч составляет 15,4%, а в случае конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{SnCl}_2$  14,6 и 13,8% соответственно.

Влияние количества МХДЭ на содержание хлора в полисульфоне в присутствии катализаторов  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{SnCl}_2$  представлено на рис. 2. Максимальная степень хлорметилирования достигалась в присутствии 6 молей МХДЭ и 0,4–0,3 молей  $\text{SnCl}_4$  при 30° в течение 3 ч. Дальнейшее увеличение количества эфира приводит к понижению содержания хлора в полимере, что обусловлено их сшиванием.

С повышением температуры содержание хлора в конечном продукте увеличивается (рис. 1, б). За 1 ч в полисульфон вводили соответственно 6,7; 10,5; 14,0 и 15,7% хлора при 10, 20, 30 и 40°. При температуре выше 40° наблюдается структурирование.

Если реакцию хлорметилирования проводить при большом мольном избытке МХДЭ по отношению к катализатору, то по характеру кинетики превращения можно судить о скорости реакции [6]. При этом она будет зависеть только от начальной концентрации катализатора и выразится уравнением

$$\frac{dX}{d\tau} = k_{\text{эф}} c_k,$$

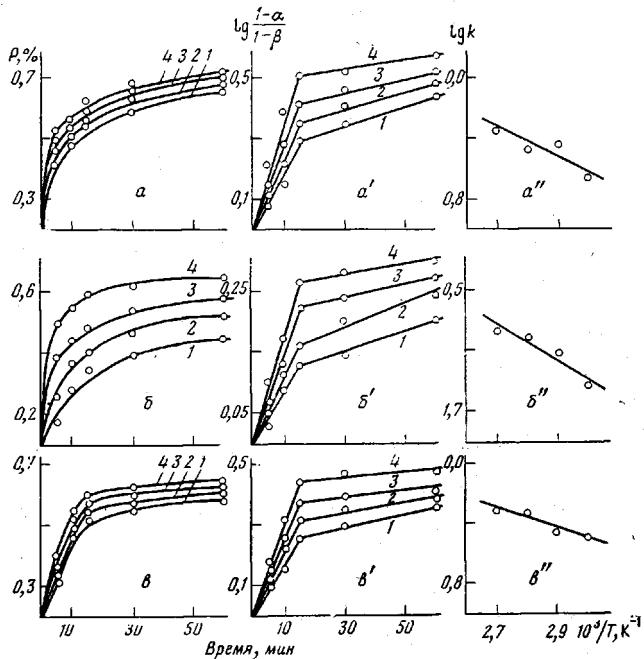


Рис. 3. Кинетические кривые взаимодействия хлорметилированного полисульфона с 3-цианпиридином ( $a - a''$ ), 5-метил-2-цианпиридином ( $b - b''$ ), 2,5-дицианпиридином ( $c - c''$ ) при 50 (1), 70 (2), 90 (3) и 110 (4).  $a - c$  — степень превращения  $P$ ;  $a' - c'$  — логарифм отношения прореагировавших амино- и хлорметильных групп;  $a'' - c''$  — константа скорости реакции аминирования

где  $k_{\text{эфф}}$  — эффективная константа скорости хлорметилирования,  $c_k$  — концентрация катализатора.

Интегрированием и последующим решением его получаем уравнение для расчета эффективной константы скорости хлорметилирования

$$k_{\text{эфф}} = \frac{X}{c_k \Delta \tau},$$

где  $X$  — количество введенного в полимер хлора, %.

Константы скоростей, рассчитанных по этой формуле, при 20, 30 и 40° составляют  $3,6 \cdot 10^{-2}$ ,  $5,4 \cdot 10^{-2}$  и  $7,2 \cdot 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>, а энергия активации для начального периода реакции 28,5 кДж/моль.

Хлорметилирование полисульфона подчиняется уравнению реакции первого порядка. Зависимость константы скорости реакции в аррениусовских координатах оказалась линейной (рис. 1,  $c$ ).

ИК-спектры исходного и хлорметилированного полисульфонов содержат полосы поглощения, характерные для ароматических ядер (1600 и 1490 см<sup>-1</sup>) замещенных полисульфонов (1159 и 1336 см<sup>-1</sup>), причем последние остаются и в хлорметилированном полисульфоне. В ИК-спектре последнего появляется характеристическая частота хлорметильных групп при 673 и 1270 см<sup>-1</sup>.

Взаимодействием хлорметилированного полисульфона с 3-циан-, 5-метил-2-циан-, 2,5-дицианпиридинами получали растворимые сильноосновные анионообменники.

Известно, что свойства синтезированных полиэлектролитов зависят не только от природы аминирующего агента и исходного полимера, но и от условий синтеза. Поэтому нами была изучена реакция хлорметилированного полисульфона с цианпиридинами.

Зависимость степени аминирования хлорсодержащих полимеров от температуры, продолжительности реакции и природы аминирующего агента приведена на рис. 3. Во всех случаях с увеличением температуры

реакции возрастает степень превращения хлорметилированного полисульфона в водорастворимый полимер.

Исследование влияния природы аминирующего агента показывает, что реакция аминирования лучше всего протекает с 3-цианпиридином. За 30 мин степень превращения для 3-циан-, 5-метил-2-циан-, 2,5-дицианпиридина при 90° составляет соответственно 65, 60 и 53%.

Известно, что эта реакция протекает по механизму бимолекулярного замещения, которое облегчается в тех случаях, когда подход реагента к атому, при котором происходит замещение, стерически не затруднен и реагент обладает большой нуклеофильностью. Нуклеофильность амина зависит от его основности, электроотрицательности и поляризумости.

Результаты проведенных исследований показывают, что по реакционной способности амины располагаются в следующий ряд: 3-цианпиридин > 5-метил-2-цианпиридин > 2,5-дицианпиридин. Относительно невысокая реакционная способность 2,5-дицианпиридина обусловлена присутствием в орто-положении такого сильного акцептора электронов, как циан-группа, поникающая основность азота.

Из кинетических кривых взаимодействия хлорметилированного полисульфона с цианпиридинами видно (таблица), что по мере завершенности процесса константы скорости реакции аминирования  $k$ , рассчитанные по уравнению второго порядка

$$k = \frac{2,3}{(a-b)t} \lg \frac{1-\alpha}{1-\beta}$$

( $a$  и  $b$  — начальная концентрация амино- и хлорметильных групп,  $\alpha = x/a$ ,  $\beta = x/b$  — доля прореагировавшего амино- и хлорметильных групп, соответственно,  $x$  — остаточное содержание хлора и азота), значительно изменяются, и зависимость  $\lg \frac{1-\alpha}{1-\beta}$  от времени (рис. 3) имеет вид ломаных прямых.

Такое явление можно объяснить стерическими препятствиями, возникающими в процессе аминирования, т. е. влиянием соседних прореагировавших групп в макромолекуле [7] и накоплением заряда на аминирующем продукте. Введение в полимерную цепь больших по объему заместителей затрудняет диффузию аминирующего агента к хлорметильным группам, которые оказываются экранированными вновь введенными звеньями.

Кинетические параметры реакции хлорметилированного полисульфона с цианпиридинами

Цианпиридины	Продолжительность реакции, мин	$k \cdot 10^{-2}$ (мл/ммоль·мин) при $T^\circ$				$E_a$ , кДж/моль
		50	70	90	110	
3-Цианпиридин	5	8,74	9,03	10,72	15,20	14,66
	10	8,52	8,79	9,05	9,56	
	15	7,11	7,37	8,28	8,41	
	30	3,91	4,33	4,53	4,93	
	60	2,26	2,33	2,63	2,90	
5-Метил-2-цианпиридин	5	10,7	11,9	12,6	14,8	19,27
	10	9,30	10,6	11,2	12,7	
	15	8,24	9,28	9,39	10,8	
	30	4,14	6,19	5,25	6,73	
	60	3,98	4,59	4,17	4,46	
2,5-Дицианпиридин	5	12,3	10,6	14,3	15,9	29,75
	10	11,7	9,56	12,4	14,2	
	15	9,07	8,50	10,1	13,8	
	30	5,98	4,79	5,51	8,62	
	60	4,16	3,36	4,28	7,30	

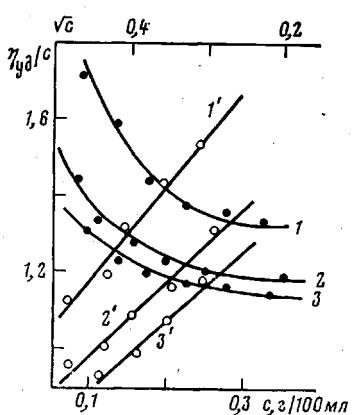


Рис. 4

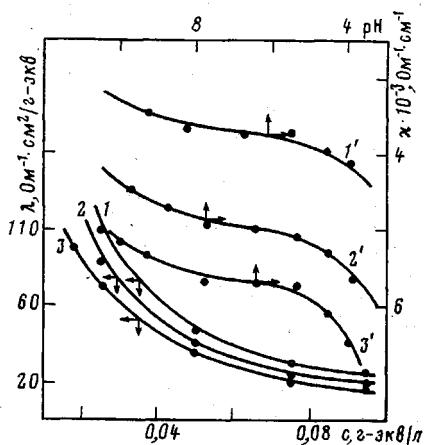


Рис. 5

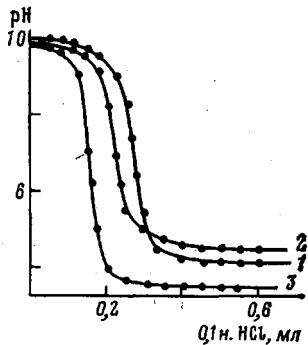


Рис. 6

Из графической зависимости  $\lg k$  от  $1/T$  (рис. 3) определены энергии активации процесса аминирования хлорметилированного полисульфона цианипиридинами, значения которых приведены в таблице.

Сравнение величин «кажущейся» энергии активации процесса аминирования хлорметилированного полисульфона показывает, что наибольшими энергиями активации для начального периода реакции обладает 2,5-дицианипиридин.

Наиболее важные физико-химические показатели водорастворимых полизелектролитов — вязкость и электропроводность. На рис. 4 представлена зависимость приведенной вязкости аминированного полисульфона от его концентрации. Результаты исследований показывают, что приведенная вязкость повышается с уменьшением концентрации полимера в растворе, что характерно для растворимых полизелектролитов.

Линейный характер зависимости  $\left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)^{-1}$  от  $c^{0,5}$  для растворов синтезированных анионитов свидетельствует о том, что они являются типичными полизелектролитами и поведение их водных растворов описывается эмпирическим уравнением Фуосса — Штрауса [8].

Исследование электропроводности водных растворов различной концентрации подтвердило наличие ионогенных групп в синтезированных полимерах. Как видно из рис. 5, эквивалентная электропроводность водных растворов полизелектролитов на основе хлорметилированного полисульфона и цианипиридинов с увеличением их концентрации уменьшается.

Результаты исследований зависимости удельной электропроводности растворов от pH-среды (рис. 5) и кривые потенциометрического титрования (рис. 6) также свидетельствуют о наличии сильноосновных групп в синтезированных ионитах. Значения кажущихся констант диссоциации  $pK_a$  анионообменных групп полученных полизелектролитов на основе

3-циан-, 5-метил-2-циан-, 2,5-дицианпиридинов рассчитаны по уравнению Тендерсона – Хассельбаха [9] и составляют 9,8; 9,7; 9,6 соответственно, а обменная емкость рассчитана по 0,1 н. HCl и составляет 3,0; 2,6; 2,2 мг-экв/г.

Таким образом, синтезированы новые водорастворимые аниониты на основе хлорметилированного полисульфона и 3-циан-, 5-метил-2-циан-, и 2,5-дицианпиридинов и изучены некоторые физико-химические характеристики.

Авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность С. Р. Рафику и С. И. Салазкину за предоставленные образцы полисульфонов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А., Таусарова Б. Р. В кн.: Синтез и исследование полимеров. Алма-Ата: Наука, 1976, т. 41, с. 3.
2. Ергожин Е. Е. Высокопроницаемые иониты. Алма-Ата: Наука, 1979, с. 3.
3. Pepper K. W., Paisley M. M., Young M. A. J. Chem. Soc., 1953, № 5, р. 3097.
4. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1967, с. 117.
5. Ергожин Е. Е., Таусарова Б. Р., Турлыбекова Б., Рафикова С. Р., Салазкин С. И., Суворов Б. В. А. с. 954397 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1982, № 32, с. 70.
6. Есипов Г. З., Деревянко Л. А., Макридин В. П., Рахуба Р. Г., Поплавский К. А. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 4, с. 274.
7. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 35, 42, 47.
8. Fouss R., Strauss U. J. Polymer Sci., 1948, № 3, р. 246.
9. Казанцев Е. И., Пахолков В. С., Кокошко З. Ю., Чупахин О. Н. Ионообменные материалы, их синтез и свойства. Свердловск: Уральск. политехн. ин-т, 1969, с. 117.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
9.IV.1983

Казахский государственный  
университет им. С. М. Кирова

#### WATER-SOLUBLE ANIONITES ON THE BASIS OF POLYSULFONE AND CYANE-PYRIDINES

*Yergozhin Ye. Ye., Turlybekova B., Tausarova B. R.*

#### Summary

New water-soluble anion-exchange polymers on the basis of chloromethylated polysulfone have been synthesized. Chloromethylation of polysulfone obeys the regularities of the reaction of the first order with the activation energy being equal to 28.5 kJ/mol. The maximal content of chlorine in samples is equal to 16-17%. By chemical modification of chloromethylated polysulfone with 3-cyane-, 5-methyl-2-cyane and 2,5-dicyane-pyridines in DMFA medium the anionites with quaternary pyridine groups were obtained. The optimal conditions of their synthesis were found, the structure and properties of intermediate and final products of the reaction were studied.