

УДК 541(64+183.12)

© 1991 г. Б. Р. Таусарова, И. В. Гамалей, Е. Е. Ергожин

**ВОДОРАСТВОРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИСТИРОЛА И ПРОИЗВОДНЫХ
ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

Взаимодействием хлорметилированных полистиролов различной молекулярной массы с производными пиридинкарбоновых кислот – никотинамидом и гидразидом изоникотиновой кислоты – получены водорастворимые полимеры. Изучена реакция аминирования в трех растворителях: ДМСО, ДМФА и диоксане. Найдены оптимальные условия синтеза, рассчитаны кинетические и термодинамические параметры реакции.

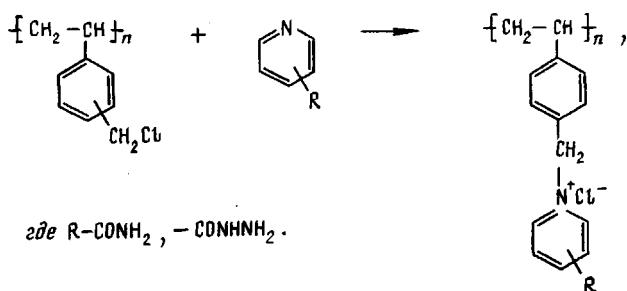
Использование высокоеффективных синтетических ионообменных материалов в процессах водоподготовки, гидрометаллургии, пищевой и фармацевтической промышленности связано с проблемой синтеза новых ионообменников, обладающих высокой сорбционной способностью, термостабильностью, механической прочностью [1, 2].

Одним из новых перспективных направлений является синтез водорастворимых полиэлектролитов путем полимераналогичных превращений. Благодаря высокому содержанию функциональных групп линейные полимеры находят широкое применение в качестве флокулянтов, коагулянтов, структурообразователей почв, комплексообразователей металлов, лекарственных препаратов.

Известно, что водорастворимые полимеры на основе пиридинкарбоновых кислот и их нитрилов обладают способностью к комплексному связыванию ионов некоторых металлов [3, 4].

Настоящая работа посвящена синтезу новых водорастворимых анионитов на основе ПС и производных пиридинкарбоновых кислот.

Процесс аминирования хлорметилированного полистирола можно представить схемой



Промышленный хлорметилированный ПС (ХМПС) с $M=8\cdot10^4$, с содержанием хлора 15,2 % использовали после многократного переосаждения из бензола в метиловый спирт. ПС с $M=1,5\cdot10^4$ и $3,0\cdot10^4$ получали по методике [5].

Хлорметилирование осуществлялиmonoхлордиметиловым эфиrom в присутствии хлорного олова. Содержание хлора в полученных галогениметилированных продуктах 15,0 и 17,2% соответственно.

Амид никотиновой кислоты (НА) использовали квалификации ч. с $T_{пл}=131^\circ$. Гидразид изоникотиновой кислоты (ГИНК) – продукт квалификации х. ч. с $T_{пл}=172^\circ$.

Реакцию аминирования проводили в среде свежеперегпаных растворителей ДМСО, ДМФА и диоксане при 60, 70, 80 и 90°, постоянно перемешивая в течение 3–4 ч.

В процессе синтеза через определенные промежутки времени отбирали пробы и определяли в них содержание хлора по Шенигеру [6].

Степень превращения находили по уменьшению содержания хлора и до количеству введенного азота.

Таблица 1

Влияние температуры на степень превращения ХМПС
 (ХМПС : амин = 1 : 2, молекулярная масса ХМПС = $8 \cdot 10^4$, ДМФА,
 время реакции 4 ч)

Амин	T°	Содержание азота, %	Аналитическая емкость, мГ-экв/Г	Содержание остаточного хлора, %	Конверсия, %	
					по N	по Cl
НА	60	2,97	2,12	7,88	44,66	48,15
	70	3,38	2,41	6,80	50,82	55,26
	80	4,04	2,88	5,80	60,75	61,84
	90	4,85	3,46	3,96	72,93	73,94
ГИНК	60	4,97	1,77	7,21	52,59	52,63
	70	5,26	1,87	6,10	55,66	59,87
	80	5,83	2,08	5,10	61,69	66,45
	90	6,97	2,48	3,75	73,75	75,56

Таблица 2

Значения констант скорости аминирования хлорметилированного полистирола гетероциклическими аминами
 (ХМПС : амин = 1 : 2, 2 ч)

$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$ ХМПС	Раство- ритель	T°	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^4$
			л/моль·с		л/моль·с	
			НА	ГИНК	НА	ГИНК
8,0	ДМСО	60	15,23	3,57	12,34	5,28
		70	22,10	6,82	19,15	8,21
		80	38,65	10,37	29,19	9,15
		90	51,33	13,88	41,29	11,58
8,0	ДМФА	60	11,38	1,71	10,91	1,41
		70	13,57	2,21	17,08	1,85
		80	15,09	4,32	21,96	2,72
		90	19,47	4,58	30,97	4,54
8,0	Диоксан	60	2,46	0,47	3,15	0,54
		70	5,13	0,48	4,73	0,58
		80	6,51	0,73	7,01	1,18
		90	9,25	0,92	10,05	1,53
1,5	ДМФА	60	24,03	3,02	6,19	3,19
		70	31,98	4,29	10,67	10,41
		80	50,53	6,20	20,26	15,85
		90	85,23	8,00	41,66	24,11

Как видно из табл. 1, повышение температуры способствует возрастанию содержания введенного азота и увеличению степени превращения, которая достигает наибольшей величины при 90° . Дальнейший рост температуры приводит к сшиванию полимерных цепей. Степени превращения, рассчитанные по содержанию остаточного хлора и введенного азота, удовлетворительно совпадают.

С повышением молекулярной массы исходных полимеров (рис. 1) степень замещения хлорметильных групп значительно понижается.

Изучение зависимости степени аминирования от продолжительности реакции в разных растворителях (рис. 2, а, б) показывает, что процесс лучше протекает в среде ДМСО.

На рис. 2, в, г представлены кинетические кривые в координатах реакции второго порядка. Линейная зависимость не сохраняется, после достижения 30–35%-ной степени аминирования реакция замедляется в обоих случаях. Индивидуальные константы скорости реакции рассчитывали по уравнениям, предложенным в работе [7].

Математический расчет значений констант скорости реакции проводили на ЭВМ «Искра 226» по разработанным программам (табл. 2).

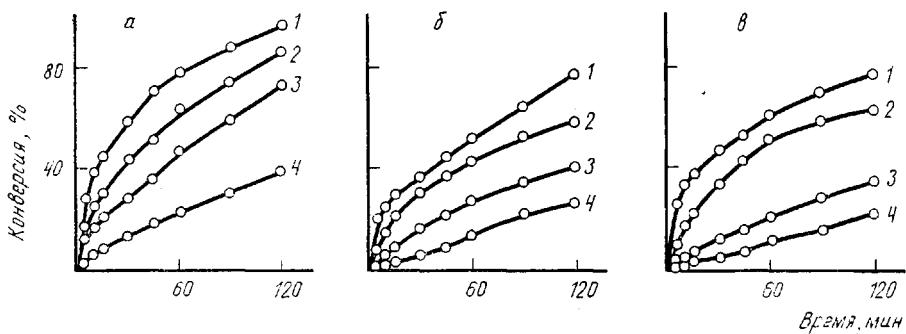


Рис. 1. Влияние продолжительности реакции и температуры на степень аминирования никотинамидом ХМПС с $M \cdot 10^{-4} = 1,5$ (а); 3,0 (б) и 8,0 (в). $T = 90$ (1), 80 (2), 70 (3) и 60° (4)

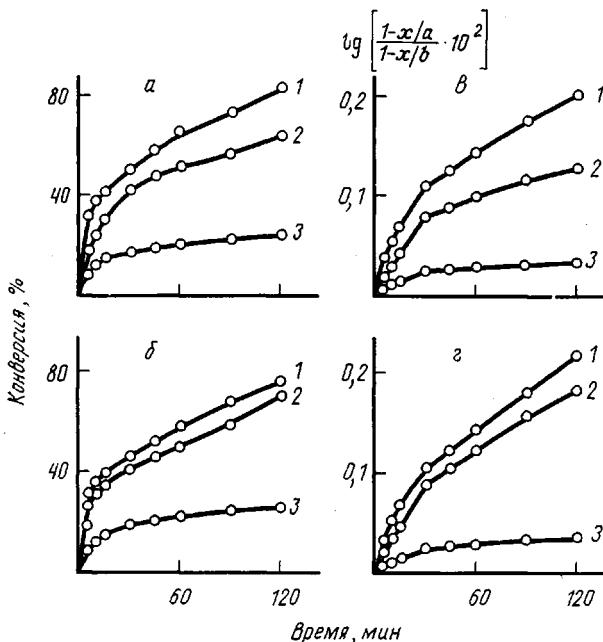


Рис. 2. Кинетические кривые взаимодействия ХМПС с НА (а, в) и ГИНК (б, г) в ДМСО (1), ДМФА (2) и диоксане (3), а также логарифм отношения прореагировавших амино- и хлорметильных групп (е, г)

Уменьшение скорости реакции связано со стерическими препятствиями, возникающими в процессе аминирования полимерных цепей. Введение в макромолекулу объемных заместителей затрудняет диффузию аминов к хлорметильным группам, оказавшимся экранированными новыми звенями. По-видимому, изменение реакционной способности хлорметильных групп происходит также за счет электростатического взаимодействия образовавшихся четвертичных группировок. Кроме того, при введении амина на макромолекуле появляется положительный заряд, что приводит к сольватации ионогенных групп наиболее полярным растворителем.

Константы скорости аминирования ХМПС (k_1 и k_2) существенно зависят от природы растворителя. В диоксане значения констант скорости реакции ниже, чем в ДМСО и ДМФА.

Понижение скорости аминирования отмечено также при аминировании ХМПС алифатическими аминами и аминоспиртами в работах [8, 9].

Значения энергии активации, рассчитанные из графической зависимости $\lg k$ от $1/T$, уменьшаются в ряду диоксан $>$ ДМФА $>$ ДМСО.

Рассчитанные по известным уравнениям [10] значения термодинамических параметров приведены в табл. 3.

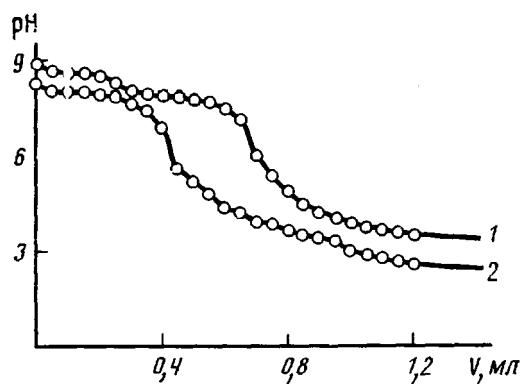


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования ионитов на основе НА (1), ГИНК (2)

Низкие значения ΔH^\neq в ДМСО обусловлены растворением активного комплекса в диполярном растворителе. Полярность E_a для ДМСО, ДМФА и диоксана равна 188,3; 183,3 и 160,6 кДж/моль [10]. Скорость реакции тем больше, чем меньше ΔG^\neq . Так как реакция ХМПС с аминами проходит в растворе, исходные соединения и активированный комплекс стабилизируются в различной степени в зависимости от сольватирующей способности растворителя. Как видно, наибольшее уменьшение энтропии наблюдается в более полярном растворителе ДМСО.

Таблица 3

Значения термодинамических параметров реакции ХМПС ($M_w = 8,0 \cdot 10^4$) с гетероциклическими аминами

Амин	Растворитель	ΔS^\neq , Дж/град·моль		ΔH^\neq , кДж/моль		ΔG^\neq , кДж/моль	
		k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2
НА	ДМСО	-263	-223	10,8	26,6	89,2	93,0
	ДМФА	-223	-221	22,3	27,9	88,8	93,8
	Диоксан	-230	-225	26,1	28,3	93,0	97,0
ГИНК	ДМСО	-243	-239	16,5	19,6	89,0	91,1
	ДМФА	-203	-199	29,9	33,7	89,3	94,4
	Диоксан	-205	-203	31,8	35,6	92,4	96,7

Из кривых потенциометрического титрования полимеров (рис. 3) по уравнению Гендерсона – Гассельбаха [11] рассчитаны кажущиеся константы диссоциации функциональных групп. Для ионитов на основе ГИНК и НА характерно наличие сильно- и слабоосновных групп: $pK_1 = -7,9$ и $pK_2 = 6,0$; $pK_1 = 8,1$, а обменная емкость по 0,1 н. раствору HCl находится в пределах от 0,8 до 2,4 мг-экв/г.

Структуру синтезированных полиэлектролитов исследовали методом ИК-спектроскопии. Значительное снижение интенсивности полос поглощения CN_2Cl (1270 и 670 cm^{-1}) и идентичность спектров исходных аминов и полимеров на их основе свидетельствуют о протекании процессов аминирования. В спектрах ионитов присутствуют полосы в области 3350, 3225, 3160 и 3270, 3200, 3110 cm^{-1} , характеризующие колебания NH -групп и полосы при 1680, 1610, 1670, 1650 cm^{-1} , соответствующие поглощению групп Амид I и Амид II.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ергожин Е. Е. Высокопроницаемые иониты. Алма-Ата, 1979. С. 300.
- Ергожин Е. Е., Менлигазиев Е. Ж. Полифункциональные ионообменники. Алма-Ата, 1986. С. 303.
- Ергожин Е. Е., Таусарова Б. Р. А. с. 954397 СССР // Б. И. 1982. № 32. С. 70.

4. Таясарова Б. Р., Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А., Рафиков С. Р. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1975. № 7. С. 1549.
5. Ергожин Е. Е., Таясарова Б. Р., Мухитдинова Б. А. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1974. № 6. С. 67.
6. Клинова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., 1975. С. 110.
7. Luca C., Avram E., Petrariu I. // J. Macromol. Sci. Chem. 1988. V. 25. № 4. P. 345.
8. Kawabe H. // Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 1982. V. 76. № 2. P. 43.
9. Carpov A., Luca C., Dragan S., Petrariu I. // J. Macromol. Sci. Chem. 1985. V. 22. № 5-7. P. 907.
10. Гауптман З., Графе Ю., Реманс Х. Органическая химия. М., 1979. С. 176.
11. Салладзе Х. М., Копылова-Балова В. Д. Комплексообразующие иониты. М., 1980. С. 109.

Казахский государственный
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
16.08.90

B. R. Tausarova, I. V. Gamalei, Ye. Ye. Yergozhin

**WATER-SOLUBLE POLYMERS ON THE BASE OF POLYSTYRENE
AND PYRIDINE-CARBOXYLIC ACIDS DERIVATIVES**

S u m m a r y

Water-soluble polymers have been synthesized as a result of the reaction of chloromethylated polystyrenes of various MM with pyridine-carboxylic acids derivatives – nicotinamide and hydrazide of isonicotinic acid. Amination in DMSO, DMFA and dioxane was studied. The optimal conditions of synthesis were found, the kinetic and thermodynamic parameters of the reaction were calculated.