

**ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА****60. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЯ
СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛАМИ**

Е. Е. СИРОТКИНА, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, С. И. КУДИНОВА, А. Ф. ОГАРЕВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Ранее, при исследовании реакции хлорметилирования сшитых сополимеров 9-винилкарбазола со стиролом и дивинилбензолом в присутствии хлористого цинка, было выявлено, что в процессе реакции происходит дополнительное сшивание, приводящее к уменьшению набухаемости смолы и чем больше содержится звеньев 9-винилкарбазола в сополимере, тем более сшитые получают сополимеры [1, 2]. Пробивными опытами по хлорметилированию линейных сополимеров 9-винилкарбазола со стиролом было подтверждено наблюдаемое ранее сшивание трехкомпонентных сополимеров, содержащих 9-винилкарбазол, тогда как полистирол при хлорметилировании в данных условиях не образует сшитых сополимеров.

Таким образом, наши предварительные исследования показали, что при хлорметилировании сополимеров 9-винилкарбазола со стиролом сшивание происходит по карбазольным звеньям. Поэтому представляло интерес изучить более подробно процесс хлорметилирования данных сополимеров и показать возможность синтеза сшитых сополимеров, пригодных для получения ионообменных смол.

В литературе описаны случаи получения сшитых сополимеров при хлорметилировании полистирола, однако процесс проводится в других условиях и при этом не удается получить сшитые сополимеры регулярной структуры [3].

Исходные сополимеры для исследования процесса хлорметилирования получали гранульной сополимеризацией 9-винилкарбазола со стиролом по ранее разработанной методике [1]. Однако количество инициатора в этом случае увеличивалось до 1% и отмывка сополимера от невступивших в реакцию мономеров осуществлялась кипящим метиловым или этиловым спиртом. Как показали исследования, при получении линейных сополимеров чистота карбазольного мономера играет большую роль, чем в случае синтеза сшитых сополимеров; необходимо использовать мономер с неопределенностью не ниже 99%. Более того, в этом случае мономер не должен содержать даже незначительной примеси антрацена, так как последний, являясь сильным ингибитором реакции сополимеризации, не позволяет получить твердых сополимеров. Полученные сополимеры представляют собой беловатые гранулы, не растворимые в алифатических спиртах и углеводородах, но растворимые в ароматических углеводородах.

Характеристика полученных сополимеров представлена в табл. 1. Введение хлорметильных групп в сополимер осуществлялось с помощью монохлордиметилового эфира (МХДМЭ) в присутствии безводного хлористого цинка. Степень хлорметилирования контролировалась по анализу на общий и активный хлор, степень сшитости по набухаемости в ксилоле.

Таблица 1

Характеристика полученных сополимеров

Мономер карбазола	Состав исходной шихты				Содержание азота в сополимере, %	
	Мономер карбазола		Стирол		вычислено	найдено
	%	г	%	г		
9-винилкарбазол	20	4	80	16	1,45	1,56
9-винилкарбазол	40	4	60	6	2,9	2,67
3-метил-9-винилкарбазол . . .	20	2	80	8	1,33	1,87

Реакция хлорметилирования исследовалась в зависимости от следующих факторов: температуры реакции, количества монохлордиметилового эфира и количества катализатора.

Для исследования процесса хлорметилирования был взят сополимер, полученный при сополимеризации 20% 9-винилкарбазола и 80% стирола.

Опыты по изучению набухаемости сополимера в монохлордиметиловом эфире показали, что уже в процессе набухания при 20°C происходит сшивание сополимера, однако он частично переходит в раствор. Если набухание проводить в монохлордиметиловом эфире, содержащем катализатор, уже через 10 минут гранулы полностью набухают, сохраняя свою форму. Как видно из данных табл. 2, достаточным количе-

Таблица 2

Влияние количества монохлордиметилового эфира на содержание хлора в хлорметилированном сополимере

№ п. п.	Условия реакции			Кол-во эфира на 1 в. ч. сополимера	Содержание хлора, %		Набухаемость в ксилоле, %
	T, °C	Продолжительн. час	Кол-во катализатора, %		общего	активного	
1	60	4	30	10	23,2	16,9	185
2	60	4	30	20	24,6	17,5	184
3	60	4	30	30	24,8	17,3	190
4	60	4	30	40	25	18,3	186

ством МХДМЭ следует считать 10 весовых частей на 1 весовую часть сополимера, так как дальнейшее увеличение эфира не влияет как на набухаемость хлорметилированного сополимера, так и на количество введенных в сополимер хлорметильных групп и определяется, по-видимому, степенью адсорбции эфира сополимером в процессе набухания.

При исследовании влияния температуры оказалось, что уже при 40°C получают хлорметилированные сшитые сополимеры со стабиль-

ной набухаемостью (рис. 1). Однако оптимальной температурой реакции следует считать 60°C, так как при этом вводится значительно больше хлора, причем набухаемость сохраняется на прежнем уровне.

Из данных рис. 2 и табл. 3 видно, что оптимальным количеством катализатора следует считать 50% от веса сополимера, так как в этом случае достигается наибольшее количество введенного хлора при сохранении постоянной набухаемости.

Таблица 3

Влияние количества катализатора на содержание хлора в хлорметилированном сополимере

№ п. п.	Кол-во катализатора, % от веса сополимера	Содержание хлора, %		Набухаемость в ксилоте, %
		общего	активного	
1	1	11,49	7,3	440
2	5	19,5	13,8	280
3	10	20	15,4	220
4	20	21,8	16,7	200
5	30	22,8	18,4	190
6	50	24,2	21,8	191

Примечание. Температура реакции — 60°, продолжительность реакции — 4 часа, МХДМЭ : сополимер 10 : 1.

Предположение о том, что сшивание линейных сополимеров 9-винилкарбазола со стиролом в процессе хлорметилирования происходит по карбазольным ядрам подтвердилось при хлорметилировании сополимера, содержащего 40% звеньев 9-винилкарбазола. Как видно из данных табл. 4, при хлорметилировании данного сополимера в прочих равных условиях продукты хлорметилирования получают более сшитыми и с меньшим содержанием хлора.

При хлорметилировании сополимера 3-метил-9-винилкарбазола со стиролом также получается сшитый хлорметилированный сополимер, что видно из данных табл. 4.

Таблица 4

Характеристика хлорметилированных сополимеров

Состав сополимера	Содержание хлора, %		Набухаемость в ксилоте, %
	общего	активного	
9-винилкарбазол — 20%	24,2	22,3	180
Стирол — 80%			
9-винилкарбазол — 40%	19,76	16,9	153
Стирол — 60%			
3-метил-9-винилкарбазол — 20%	24,18	20,8	190
Стирол — 80%			

Примечание. Температура реакции — 60°, кол-во $ZnCl_2$ — 50%, продолжительность реакции — 4 часа.

Экспериментальная часть

Хлорметилирование проводилось в круглодонной колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и установленной в термостате. В колбу вносился хлористый цинк и МХДМЭ. После растворения ката-

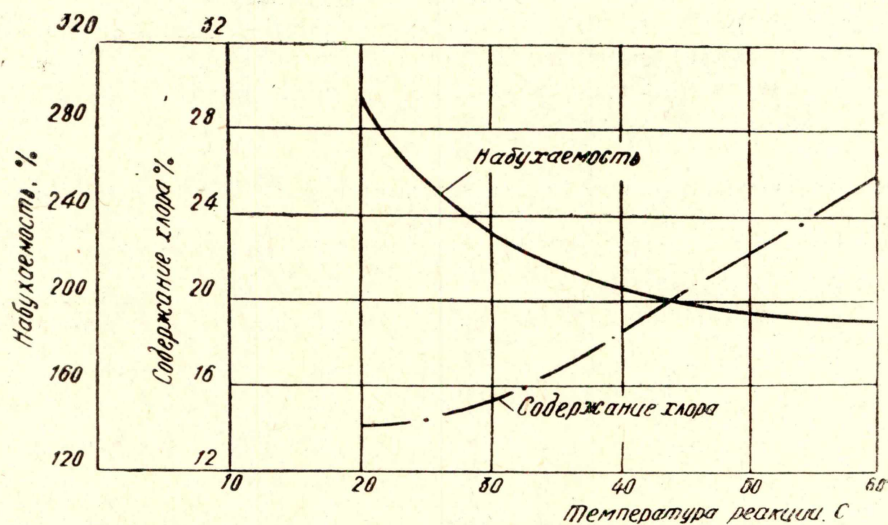


Рис. 1. Влияние температуры реакции на содержание общего хлора в хлорметилированном сополимере и его набухаемость в ксилоле. Количество ZnCl_2 — 30%, МХДМЭ : сополимер 10 : 1, продолжительность реакции — 4 часа

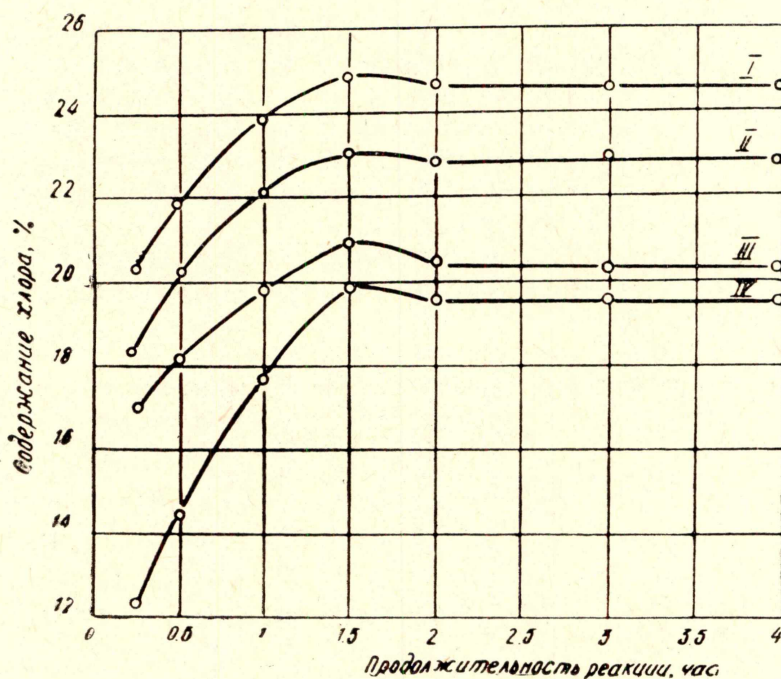


Рис. 2. Влияние количества катализатора на содержание общего хлора в хлорметилированном сополимере температура реакции — 60°C, МХДМЭ : сополимер 10 : 1.

Кривая I 50% ZnCl_2
 Кривая II 30% ZnCl_2
 Кривая III 10% ZnCl_2
 Кривая IV 5% ZnCl_2

лизатора добавлялся сополимер и содержимое колбы перемешивалось в течение 10 минут. После этого температура поднималась до заданной величины и выдерживалась определенное время. Из реакционной колбы периодически производился отбор проб. По окончании реакций сополимер отфильтровывался и промывался пятикратным количеством метанола или этанола и пятикратным количеством 5% раствора соляной кислоты. Затем хлорметилованный сополимер отмывался дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора. Таким же образом обрабатывался продукт в отобранных пробах. Воздушно-сухой сополимер анализировался на содержание общего и активного хлора и определялось его набухание в ксилоле.

Аминированием хлорметилованного сополимера 20%-ным водным раствором 3-метиламина при 45°C в течение 8 часов получен анионит с обменной емкостью по соляной кислоте — 3,6—3,8 г-экв/г.

Выводы

1. Исследован процесс хлорметилирования линейных сополимеров 9-винилкарбазола со стиролом и показано, что конечными продуктами реакции являются сшитые хлорметилованные сополимеры, пригодные для синтеза ионообменных смол.
2. Аминированием хлорметилованного сополимера получен анионит с обменной емкостью до 3,8 г-экв/г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, С. И. Кудинова. Изв. ТПИ (в печати).
 2. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, С. И. Кудинова. Изв. ТПИ (в печати).
 3. К. Рарег, Н. Paisley, М. Joung. J. Chem. Soc., 1953, 4097.
-