

## ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

### 49. Исследование сополимеризации 9-винилкарбазола со стиролом и дивинилбензолом

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА, С. И. КУДИНОВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Литературные данные показывают, что полимеры и некоторые сополимеры 9-винилкарбазола имеют высокую устойчивость к действию больших доз излучения [1, 2] и к действию повышенной температуры [3, 4]. Исходя из этого, можно ожидать, что замена части стирольных групп в сополимере стирола с дивинилбензолом на 9-винилкарбазольные приведет к увеличению радиационной стойкости и теплостойкости сшитых сополимеров, используемых в синтезе ионообменных смол.

В данной работе изучена суспензионная сополимеризация 9-винилкарбазола со стиролом и дивинилбензолом в присутствии инициаторов свободнорадикального типа. Было исследовано влияние температуры, концентрации инициатора, изменения соотношения мономерной и водной фаз, концентрации эмульгатора и чистоты 9-винилкарбазола.

Из двух опробованных инициаторов — перекиси бензоила и динитрила азодиизомасляной кислоты — лучшим оказался последний, вследствие чего изучение влияния других факторов проводилось в его присутствии. Оптимальные условия сополимеризации определялись обычно при постоянном соотношении мономеров: 9-винилкарбазол — 20%, стирол — 70%, дивинилбензол — 10%. Однако в ряде опытов соотношение мономеров было изменено и сополимеризация проводилась в системах, содержащих от 10 до 80% 9-винилкарбазола, причем количество дивинилбензола оставалось равным 5 и 10% от веса мономерной фазы (табл. 1 и 2).

В качестве эмульгаторов использовались поливиниловый спирт и крахмал. Лучшие результаты были достигнуты при использовании растворов поливинилового спирта с вязкостью 1,5—1,7 сп и крахмала с вязкостью 1,1—1,2 сп.

Исследование влияния количества инициатора на процесс сополимеризации было проведено при 60°C. Как видно из рис. 1, с увеличением количества инициатора продолжительность реакции сокращается. Однако при содержании инициатора более 1,5% выделяющийся при его разложении азот приводит к появлению мелких пузырьков в гранулах сополимера. Уменьшения продолжительности процесса можно также достичь, увеличивая температуру сополимеризации, вследствие чего становится возможным уменьшить количество инициатора. Так, сополимеризация заканчивается за 6 часов при 60°C и количестве инициатора 1,5% или при 80°C и количестве инициатора 0,5%.

Весовое соотношение мономерной и водной фаз изменялось от 1:1 до 1:4. Однородные по размеру гранулы сополимера правильной сферической формы были получены при соотношениях фаз 1:3 и 1:4. При других соотношениях увеличивается неоднородность гранул по размерам.

Таблица 1  
Влияние соотношения мономеров на выход сополимера (температура реакции 60°C, количество инициатора 1,5%, эмульгатор — поливиниловый спирт)

№ п. п.	Соотношение мономеров, %			Продолжительность реакции, час	Количество 9ВК в спиртовом растворе, %	Количество 9ВК в кислотном растворе, %	Выход сополимера, % от теоретического
	9-ВК	ДВБ	стирол				
1	10	10	80	6	1,44	2,50	90,5
2	20	10	70	6	1,7	3,08	88,0
3	30	10	60	6	2,24	3,97	80,0
4	40	10	50	6	3,3	2,92	79,8
5	50	10	40	8	1,44	2,14	83
6	60	10	30	8	4,1	0,91	75
7	70	10	20	8	3,37	2,73	79
8	80	10	10	8	6,29	0,46	79,9

Таблица 2  
Влияние соотношения мономеров на выход сополимера (температура реакции 80°C, продолжительность реакции 6 часов, эмульгатор-крахмал)

№ п. п.	Соотношение мономеров, %			Количество инициатора, % (диниз)	Количество 9ВК в спиртовом растворе, %	Количество 9ВК в кислотном растворе, %	Выход сополимера, % от теоретического
	9-ВК	ДВБ	стирол				
1	20	5	75	0,5	4,1	3,2	86,0
2	30	5	65	0,5	0,93	2,09	84,4
3	40	5	55	0,5	2,1	3,2	86,0
4	50	5	45	1,0	4,85	1,4	78,6
5	60	5	35	1,0	5,0	3,5	80,2
6	70	5	25	1,0	4,0	2,1	79,8
7	80	5	15	1,0	4,8	1,8	79,7

В опытах по изучению влияния количества сшивающего агента — дивинилбензола (ДВБ) — на процесс сополимеризации была установлена зависимость между концентрацией ДВБ в мономерной фазе и набухаемостью сополимера (рис. 2). При содержании ДВБ менее 5% прочных гранул получить не удается.

Увеличение содержания 9-винилкарбазола в мономерной фазе приводит к увеличению продолжительности реакции (рис. 1), которую можно уменьшить либо путем введения большего количества инициатора, либо путем повышения температуры. Однако при всех условиях и содержа-

нии 9-винилкарбазола более 40% заметно снижается механическая прочность гранул. Как видно из данных табл. 1 и 2, количество не вступившего в реакцию 9-винилкарбазола колеблется в пределах 4—6%.

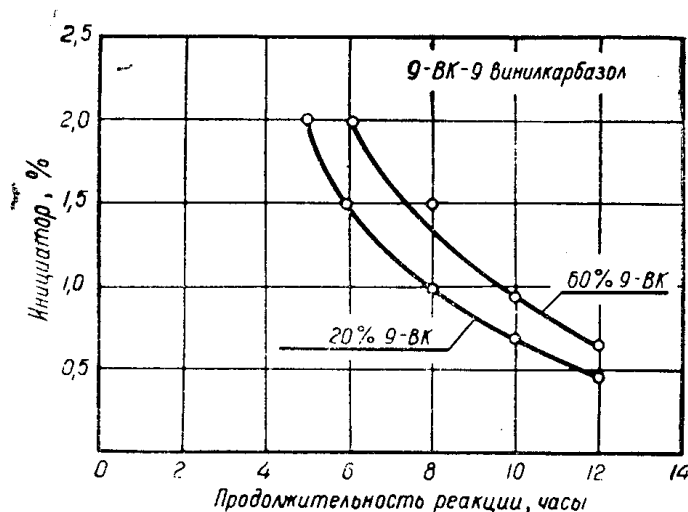


Рис. 1. Зависимость продолжительности сополимеризации от количества инициатора (температура 60°C)

Общее число непределных составляет 8—10%, однако по мере увеличения 9-винилкарбазола в исходной шихте выход сополимера падает. Балансовые опыты показали, что в этом случае увеличивается вес сухого остатка из ксилольного раствора, т. е. увеличивается выход несшитых полимеров.

Все приведенные выше исследования были выполнены с использованием 9-винилкарбазола, имевшего чистоту 99—100%. Специальными опытами было установлено, что в присутствии динитрила азодинзона масляной кислоты в сополимеризации может быть с успехом использован и 95%-ный 9-винилкарбазол, что значительно снижает требования к его очистке.

### Экспериментальная часть

**Исходные реагенты.**  
 Стирол, ректификат перед полимеризацией отмывался от стабилизатора и перегонялся в вакууме.

Дивинилбензол Кемеровского завода «Карболит» предварительно очищался перегонкой в вакууме и отмывкой стабилизатора щелочью. Использовался ДВБ с содержанием дивинильных производных в среднем 25—45%. При составлении углеводородной шихты перед полимеризацией учитывалось содержание моновинильных производных в ДВБ.

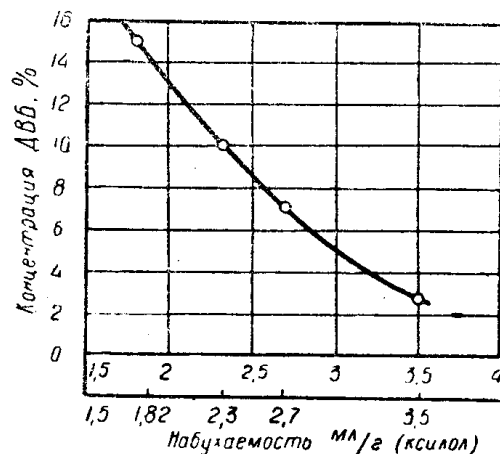


Рис. 2. Набухаемость сополимера в зависимости от концентрации дивинилбензола (ДВБ) в мономерной фазе (содержание 9-винилкарбазола 20%, диниза — 0,5%)

Динитрил азодизомасляной кислоты очищался перекристаллизацией из этилового спирта. Эмульгаторы: поливиниловый спирт марки ТУМ 582/55 и крахмал растворимый ГОСТ 10163-62.

9-винилкарбазол получен по методике, разработанной нами ранее и имел неопределенность (оксимным методом [5]) 99—100%. Очищался перекристаллизацией из метанола.

#### Синтез сополимера 9-винилкарбазола со стиролом и дивинилбензолом

Водная фаза готовилась кипячением раствора, полученного из 6,5 г крахмала, размешанного в 20 мл холодной воды и 190 мл горячей воды.

Мономерная фаза готовилась за 10—15 минут до начала реакции и состояла из 10 г 9-винилкарбазола, растворенного в смеси 35,5 г стирола и 8,9 г дивинилбензола. После полного растворения 9-винилкарбазола в смесь мономеров добавлялось 0,25 г динитрила азодизомасляной кислоты.

В колбу со сферическим дном, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой, мешалкой и установленную в термостате, вносились водная фаза. Температура в термостате доводилась до 80°C, после чего включалась мешалка на 300—400 об/мин, и по каплям вносились углеводородная фаза. Сополимеризация при непрерывном перемешивании продолжалась 6 часов. Гранулы сополимера отфильтровывались через капроновую ткань и промывались 500 мл воды. Для удаления мономеров, не вступивших в реакцию, и несшитых полимеров сополимер обрабатывался вначале 100 мл этилового спирта при температуре кипения в течение 0,5 часа, гранулы отфильтровывались и обрабатывались 150 мл ксилола на кипящей водяной бане в течение 1 часа. Затем гранулы отфильтровывались, высушивались при 60°C и анализировались. Выход сополимера составлял 89% от теоретического.

Анализы. Найдено %: N 1,3, что соответствует 89,7% 9-винилкарбазола, содержащегося в исходной шихте.

Набухаемость в ксилоле 2,8 мл/г.

Спиртовой и ксилольный растворы анализировались оксимным методом [6] на содержание 9-винилкарбазола, не вступившего в реакцию, определялось общее число неопределенных (по Мартину [7]) и вес сухого остатка после испарения спирта и ксилола.

Специальными опытами показано, что полученные сополимеры могут быть использованы для получения сульфокатионитов и сильноосновных анионитов.

#### Выводы

1. Изучена реакция гранулярной сополимеризации трехкомпонентной системы (9-винилкарбазол, стирол, дивинилбензол) в присутствии динитрила азодизомасляной кислоты.
2. Разработана методика получения сшитых сополимеров на основе 9-винилкарбазола, стирола и дивинилбензола.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Waddington. J. Oil a. Col. Chem. Ass., **44**, 179, 1961; Химия и технология полимеров, № 10, 138, 1961.
2. Р. Болт, Д. Кэррол. Действие радиации на органические материалы. Атомиздат, 1965.
3. Э. Барг. Технология синтетических пластмасс. ГХИ, 1954.
4. П. Вацулик. Химия мономеров, т. 1, ИЛ., 1960.
5. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов, М. А. Лейман. Методы получения химических реактивов и препаратов, ИРЕА, вып. 11, 37, 1964.
6. М. Ф. Шостаковский. Простые виниловые эфиры. АН СССР, 1952.
7. R. Martin. Anal. Chem., **21**, № 8, 921—922, 1949.