

**ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБАЗОЛА**

**57. СИНТЕЗ АНИОНИТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА
С 3-ВИНИЛ-9-АЛКИЛКАРБАЗОЛАМИ**

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА, М. П. ГРОШЕВА, Л. С. СИЗОВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

На кафедре технологии основного органического синтеза ТПИ в течение ряда лет ведутся работы по использованию винильных производных карбазола для синтеза ионообменных материалов.

Как уже ранее сообщалось [1], для синтеза анионитов нами применялись сшитые сополимеры 3-винил-9-алкилкарбазолов и дивинилбензола. Однако при проведении реакции хлорметилирования данных сополимеров, которая является промежуточной стадией в синтезе анионитов, было обнаружено дополнительное сшивание хлорметилированного сополимера, в результате чего снижается содержание хлора в продукте, а следовательно, уменьшается обменная емкость полученного анионита. В связи с этим интересно было использовать линейные сополимеры 3-винил-9-алкилпроизводных карбазола со стиролом, которые сшивались бы в процессе реакции хлорметилирования и могли бы использоваться в дальнейшем для синтеза нерастворимых ионообменных материалов.

В данной работе изучалось влияние различных факторов на процесс хлорметилирования линейных сополимеров 3-винил-9-алкилкарбазолов со стиролом и на процесс сшивания хлорметилированного сополимера. Для исследования использовали сополимер, полученный эмульсионной сополимеризацией стирола с 3-винил-9-алкилкарбазолами по методике, описанной ранее [2]. Результаты синтеза линейных сополимеров представлены в табл. 1. Полученные сополимеры являются прозрач-

Таблица 1

**Характеристика сополимеров 3-винил-9-алкилпроизводных карбазола со стиролом
(Температура реакции — 80°C продолжительность реакции 6 часов. Инициатор — диниз
в количестве 1% от веса мономерной шихты)**

| № опыта п. п. | Мономер | Состав шихты | | | | Содержание азота в сополимере, % | |
|------------------|-------------------------|-----------------------------------|----|--------|----|-------------------------------------|---------|
| | | 3-винил-9- алкилкар- базола | | Стирол | | теоретич. | найдено |
| | | г | % | г | % | | |
| 1 | 3-винил-9-этилкарбазол | 1,6 | 10 | 14,4 | 90 | 0,63 | 0,53 |
| 2 | —,— | 8,37 | 80 | 2,13 | 20 | 5,06 | 5,51 |
| 3 | —,— | 3,92 | 20 | 15,68 | 80 | 1,26 | 1,4 |
| 4 | 3-винил-9-метилкарбазол | 4,12 | 10 | 37,08 | 90 | 0,67 | 0,61 |

ными бесцветными гранулами, нерастворимыми в алифатических спиртах и углеводородах, но растворимыми в ароматических углеводородах. Процесс хлорметилирования изучался на сополимере, полученном сополимеризацией 20% 3-винил-9-этилкарбазола с 80% стирола.

Хлорметилирование линейного сополимера

Хлорметилирование сополимера осуществляли с помощью монохлордиметилового эфира в присутствии катализатора — безводного хлористого цинка. Реакцию проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и термометром. В колбу помещали навеску хлористого цинка и требуемое количество монохлордиметилового эфира и начинали перемешивание для растворения катализатора в эфире. Затем при помощи воронки вносили навеску сополимера и выдерживали смесь при работающей мешалке в течение 1-2 часов при комнатной температуре. Затем повышали температуру до необходимой величины и выдерживали определенное время при перемешивании.

По окончании реакции хлорметилирования гранулы тщательно отфильтровывали на воронке Бюхнера и хлорметилированный сополимер отмывали метанолом, а затем 5% раствором соляной кислоты и дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Хлорметилированный сополимер сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и определяли содержание общего и активного хлора, а также набухаемость хлорметилированного сополимера обычным методом [3]. В процессе исследования были изучены следующие факторы, влияющие на степень хлорметилирования линейного сополимера 3-винил-9-этилкарбазола и стирола, а также на его сшитость:

- а) продолжительность набухания сополимера в монохлордиметиловом эфире;
- б) количество монохлордиметилового эфира;
- в) температура реакции хлорметилирования;
- г) количество катализатора (хлористого цинка);
- д) количество 3-винил-9-этилкарбазола в сополимере.

Процесс хлорметилирования контролировался по анализу на общий и активный хлор, а процесс сшивки — по набухаемости в ксилоле хлорметилированного сополимера.

Исследования набухаемости линейных сополимеров в монохлордиметиловом эфире при 20°C показали, что сополимеры растворимы в нем. Однако через 5—6 часов в реакционной колбе образовалась желеобразная масса, нерастворимая в ароматических углеводородах, что свидетельствует о получении сшитого продукта. Следовательно, хлорметилирование и сшивка сополимера идет уже при комнатной температуре и без катализатора. Для увеличения скорости процесса сшивания предварительное набухание проводилось в монохлордиметиловом эфире, содержащем хлористый цинк. Проведение процесса хлорметилирования без предварительного набухания сополимера в монохлордиметиловом эфире показало, что гранулы хлорметилированного сополимера имеют большие раковины. Такой сополимер обладает пониженной механической прочностью и может разрушаться как при последующем аминировании, так и при эксплуатации готового анионита. Как видно из табл. 2, увеличение продолжительности набухания сополимера в монохлордиметиловом эфире до 10 часов не приводит к увеличению содержания хлора в хлорметилированном сополимере, а также к изменению сшитости продукта. Очевидно, для улучшения механической прочности хлорметилированного сополимера достаточным является двухчасовое набухание сополимера в монохлордиметиловом эфире при комнатной тем-

пературе. Поэтому все дальнейшие исследования проводили при набухании сополимера в монохлордиметиловом эфире в течение 2 часов.

Таблица 2

Влияние продолжительности набухания сополимера в монохлордиметиловом эфире (МХДМЭ)
(Количество $ZnCl_2$ — 25% от веса сополимера, МХДМЭ : сополимер = 10 : 1, температура реакции — 60°C)

| № опыта п. п. | Продолжительность набухания, час | Продолжительность реакции, час | Содержание общего хлора в продукте реакции, % | Набухаемость хлорметилованного сополимера в ксилоле, % | Примечание |
|---------------|----------------------------------|--------------------------------|---|--|-------------------------------|
| 1 | 0 | 6 | 23,12 | 179 | Гранулы с большими раковинами |
| 2 | 2 | 6 | 23,56 | 180 | Гранулы целые |
| 3 | 4 | 6 | 24,08 | 180 | " |
| 4 | 6 | 6 | 23,4 | 182 | " |
| 5 | 8 | 6 | 23,2 | 180 | " |
| 6 | 10 | 6 | 23,63 | 180 | " |

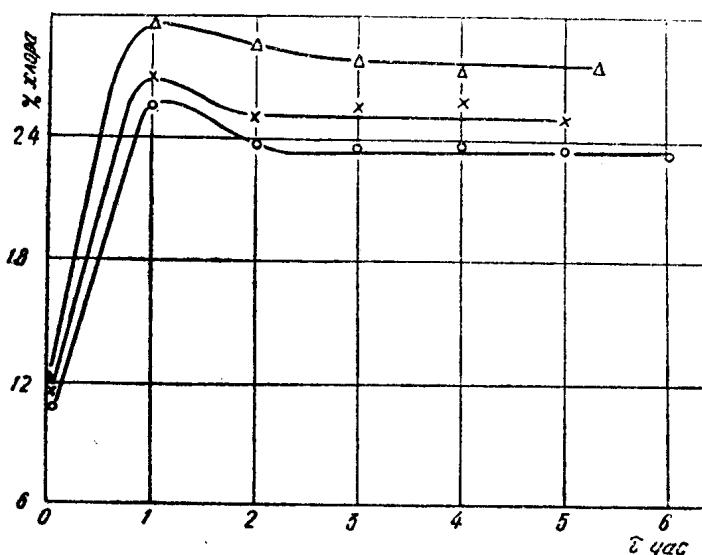


Рис. 1. Влияние количества монохлордиметилового эфира на процесс хлорметилирования.
—●— МХДМЭ : сополимер = 8 : 1, Количество
—△— МХДМЭ : сополимер = 10 : 1, $ZnCl_2$ — 50% от
—×— МХДМЭ : сополимер = 15 : 1, веса сополимера,
—□— МХДМЭ : сополимер = 20 : 1, Температура реакции — 60°C.

Как видно из рис. 1, оптимальным количеством эфира является 8—10 весовых частей его на 1 весовую часть сополимера, что определяется, по-видимому, адсорбцией его сополимером в процессе набухания.

Наибольший процент хлора за короткий промежуток времени вводится при проведении процесса при 60°C (рис. 2), причем при данной температуре за 3—4 часа достигается теоретически возможная степень сшивания, о чем свидетельствует прямой участок кривой и постоянная степень набухания полученных продуктов. Из рис. 3 видно, что при

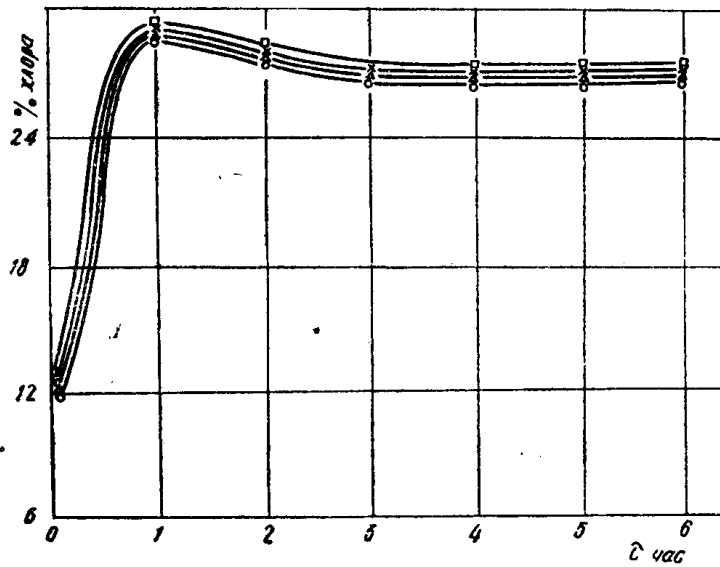


Рис. 2. Влияние температуры на процесс хлорметилирования. —●— 30°C, —×— 40°C, —△— 50°C, —□— 60°C, Количество $ZnCl_2$ — 20% от веса сополимера, МХДМЭ : сополимер = 10 : 1.

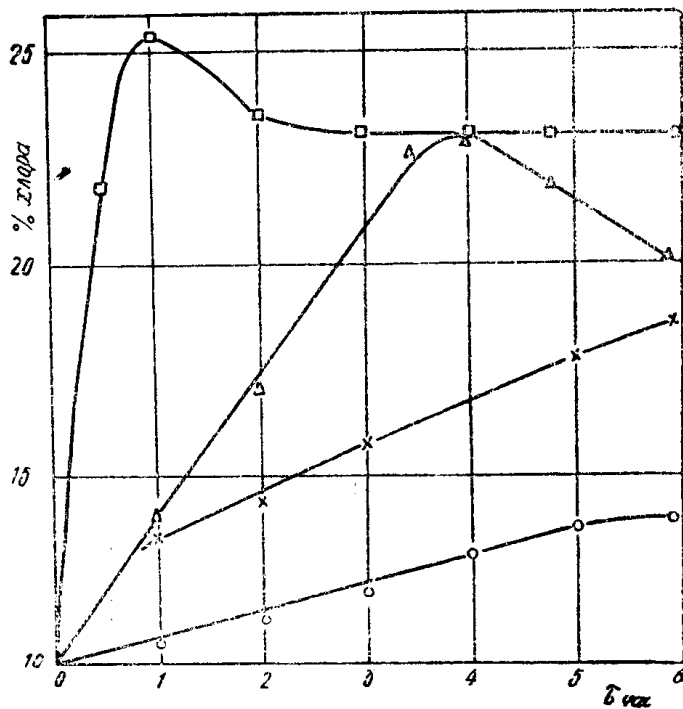


Рис. 3. Влияние количества $ZnCl_2$ на процесс хлорметилирования. —●— 20% $ZnCl_2$, —×— 25% $ZnCl_2$, —△— 50% $ZnCl_2$, МХДМЭ : сополимер 10 : 1, температура реакции — 60°C.

50% катализатора вводится больший процент хлора в процессе хлорметилирования. Уменьшение количества катализатора ведет к снижению хлора в хлорметилированном продукте и снижению обменной емкости готового анионита, кроме того, вероятно, снижается скорость сшивания хлорметилированного сополимера, что приводит к его частичному растворению в процессе реакции и на поверхности гранул образуются раковины, которые снижают их механическую прочность.

Из литературы известно, что полистирол в процессе хлорметилирования в мягких условиях не сшивается [4]. Данное положение было проверено в наших условиях, полученный хлорметилированный полистирол растворялся в ароматических углеводородах (ксилоле, бензоле), в то время как при хлорметилировании 9-этилкарбазола даже в присутствии каталитических количеств катализаторов Фриделя-Крафтса приводит к образованию сшитого нерастворимого продукта [1]. Следовательно, сшивание сополимера в процессе хлорметилирования идет по карбазольным ядрам. Это наглядно видно из табл. 3. Увеличивая со-

Таблица 3

Влияние количества 3-винил-9-алкилпроизводного карбазола в сополимере на процесс хлорметилирования

(Количество катализатора — 50%, температура реакции — 60°C, МХДМЭ : сополимер — 10 : 1, продолжительность реакции — 6 час.)

| № опыта п. п. | Сополимер | | Содержание общего хлора в хлорметилированном сополимере, % | Содержание активного хлора в хлорметилированном сополимере, % | Набухаемость хлорметилированного сополимера в ксилоле, % |
|---------------|-----------|------------------------------------|--|---|--|
| | г | содержание 3-в-9-алк. карбазола, % | | | |
| 1 | 1,5 | 10 Зв-9-этилкарбазол | 22,53 | 19,8 | 215 |
| 2 | 1,5 | 20 Зв-9-этилкарбазол | 24,76 | 21,4 | 184 |
| 3 | 1,5 | 80 Зв-9-этилкарбазол | 10,14 | 8,59 | 110 |
| 4 | 1,5 | 10 Зв-9-метилкарбазол | 22,83 | 20,0 | 220 |

Таблица 4

Влияние количества катализатора $ZnCl_2$ на процесс хлорметилирования
(Температура реакции — 60°C, продолжительность реакции — 6 часов, МХДМЭ : сополимер — 8 : 1)

| № опыта, п. п. | Сополимер, г | Количество $ZnCl_2$ | | Содержание общего хлора в ХМС, % | Содержание активного хлора в ХМС, % | Набухаемость ХМС в ксилоле, % | СОЕ мг-экв. г | Содержание азота в анионите, % |
|----------------|--------------|---------------------|----|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|---------------|--------------------------------|
| | | г | % | | | | | |
| 1 | 4 | 2 | 50 | 25,97 | 21,3 | 180 | 3,88 | 5,44; 5,7 |
| 2 | 2 | 1 | 50 | 24,76 | 21,4 | 184 | 3,72 | 5,68; 5,75 |
| 3 | 3 | 0,6 | 20 | 23,19 | 20,0 | 179 | 3,6 | 5,62; 5,69 |
| 4 | 1 | 0,25 | 25 | 23,04 | 20,7 | 183 | 3,68 | 5,64 |

Примечание. ХМС — хлорметилированный сополимер.

держание винильного производного карбазола в сополимере, при хлорметилировании последнего, получаем более сшитый продукт, так как набухаемость его в ксилоле уменьшается.

Аминированием полученных хлорметилированных сополимеров 36% -ым водным раствором триметиламина при температуре 40°C и продолжительности 8 часов получены аниониты, характеристика которых приведена в табл. 4.

Выводы

1. Исследован процесс хлорметилирования линейных сополимеров 3-винил-9-алкилкарбазолов со стиролом и показано, что конечными продуктами реакции хлорметилирования являются сшитые смолы, нерастворимые в ароматических углеводородах.
2. Определены оптимальные условия реакции хлорметилирования и сшивания сополимера в присутствии катализатора хлористого цинка.
3. Показано, что степень сшивания в процессе хлорметилирования можно регулировать количеством винильного производного карбазола в исходном сополимере.
4. Аминированием хлорметилированного сополимера получен анионит с обменной емкостью $3,6-3,8 \frac{\text{мг}-\text{экв}}{2}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. П. Грошева. Изв. ТПИ (в печати).
 2. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, С. И. Кудинова. Изв. ТПИ (в печати).
 3. К. М. Ольшанова, М. А. Потапова. Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, 1965.
 4. К. Рарег, Н. Paisley and M. Joung. J. Chem., Soc., 1953, 4097.
-