ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА

Том 175 1971

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

50. Изучение влияния чистоты 3-винил-9-этилкарбазола на сополимеризацию его с дивинилбензолом

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Е. Е. СИРОТКИНА, М. П. ГРОШЕВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Современная техника предъявляет к ионообменным смолам разнообразные требования, в частности, с развитием атомной промышленности появился спрос на радиационно-устойчивые иониты. Поиски в этом направлении показали, что введение в сополимер стирола с дивинилбензолом систем с сильно сопряженными связями типа пиридиновых оснований, повышает радиационную устойчивость ионитов, полученных на основе этих сополимеров [1, 2]. Поэтому представляло интерес использовать винильные производные карбазола для синтеза радиационно-устойчивых ионитов.

Как показали наши исследования, а также исследования других авторов [3], полимеры, полученные на основе винильных производных карбазола, являются устойчивыми при облучении.

Данная работа является частью работ, проводимых в области синтеза ионообменных смол на основе винильных производных карбазола. Авторы использовали для получения сшитых сополимеров 3-винил-9-этилкарбазол и дивинилбензол. В данном сообщении приводятся результаты исследования двух вопросов: во-первых, влияния ингибиторов полимеризации на повышение выхода 3-винил-9-этилкарбазола при его очистке и, во-вторых, изучение влияния чистоты 3-винил-9-этилкарбазола на процесс сополимеризации. 3-винил-9-этилкарбазол получался восстановлением 3-ацетил-9-этилкарбазола по ранее разработанной методике [4], заключающейся в том, что 3-винил-9-этилкарбазол восстанавливался изопропилатом алюминия в растворе ксилола при температуре 135—145°С. По окончании восстановления реакционная масса обрабатывалась водным раствором щелочи, и из ксилольного слоя после удаления растворителя чистый мономер выделялся перегонкой в вакууме, очищался перекристаллизацией из метанола и анализировался на содержание непредельных по Мартину [5]. Выход чистого мономера с т. пл. 65—66°С составлял 20—25% от теоретического. Основная масса мономера превращалась в полимер при его очистке перекристаллизацией. Поэтому было изучено влияние различных ингибиторов полимеризации в процессе очистки мономера. В качестве ингибиторов были использованы: гидрохинон, едкие щелочи, безводный уксуснокислый натрий, уксуснокислая медь, основная углекислая медь и основная уксуснокислая медь*).

*) Авторы выносят глубокую благодарность профессору Г. Н. Ходалевич за любезно предоставленные образцы основной уксуснокислой меди.

Лучшими ингибирующими свойствами обладает основная уксуснокислая медь, которая нами изучалась более детально.

При выделении 3-винил-9-этилкарбазола из ксилольного слоя перегонкой в вакууме удается выделить мономер с выходом около 50% и с содержанием в нем непредельных 80—90%. Однако при дальнейшей очистке выход чистого мономера значительно снижается за счет реакции полимеризации.

Как видно из табл. 1, только 4-кратная перекристаллизация из метанола позволяет получить чистый мономер, причем потери мономера

Таблица 1

Результаты опытов по очистке 3-винил-9-этилкарбазола

№ п. п.	Количество 3-винил-9-этилкарбазола, г	Содержание в нем непредельных		Метод очистки	Количество операций	Выход 3-винил-9-этилкарбазола		Содержание в нем непредельных %
		%	г			г	%	
1	25	69,8	17,4	Перекристаллизация из метанола	4	4,52	26	99
2	30	75,0	22,5		3	7,5	33	94
3	10	75,0	7,5	Перегонка в вакууме без ингибитора	1	1,0	13	90
4	20	78,0	15,6		1	1,8	11	88
5	60	80,0	48,0	Перегонка в вакууме в присутствии основной уксусно-кислой меди в количестве 0,01 % весовых	1	39	81	92
6	35	73,1	25,6		1	18,2	71	95

составляют более 70%. Повторная перегонка в вакууме незначительно повышает чистоту мономера в то время как теряется при этом около 90% мономера. Очистка мономера перегонкой в вакууме в присутствии основной уксуснокислой меди (в количестве 0,01% от веса мономера) позволяет получить мономер с высоким выходом и довольно высоким содержанием непредельных (92—95%). Добавление ингибитора более 0,01% приводит к худшим результатам.

3-винил-9-этилкарбазол очень легко полимеризуется, поэтому в качестве примеси в нем содержатся низкомолекулярные вязкие димеры и тримеры. Из литературных данных известно, что при проведении сополимеризации виниловых мономеров с дивиниловыми в присутствии инертных (третьих) компонентов получаются явнопористые сшитые сополимеры, обладающие большей механической прочностью [6]. В качестве третьих компонентов рекомендуется использовать наряду с растворителями и низкомолекулярные фракции полимеров, которые затем удаляются из сшитых сополимеров вымыванием растворителями. При выделении 3-винил-9-этилкарбазола перегонкой в вакууме (205—210°С, 3—4 мм рт. ст.) в нем всегда образуется 10—20% низкомолекулярных полимеров. Представляло интерес использовать для сополимеризации 3-винил-9-этилкарбазол с различным содержанием низкомолекулярных полимеров. В качестве сшивающего агента использовался дивинилбензол в количестве 10% от веса мономеров. Реакция проводилась в присутствии динитрила азодиизомасляной кислоты, которого бралось во всех случаях 2% от веса мономеров. В качестве стабилизатора приме-

нялся водный раствор поливинилового спирта или крахмала. Замечено, что применение водных растворов поливинилового спирта концентрацией меньше, чем 2%, неудовлетворительно сказывается на форме гранул. Хорошие результаты получены при применении 3—4%-ных растворов поливинилового спирта. Однако лучшая форма зерна с наименьшим разбросом по величине гранул получена в случае применения 2—3%-ных водных растворов крахмала.

Соотношением водной фазы к углеводородной в этих опытах составляло от 6 : 1 до 4 : 1. Применение иных соотношений ведет к слипанию гранул.

Реакция сополимеризации проводилась в колбе с полусферическим дном, снабженной мешалкой, термостатом, обратным холодильником и капельной воронкой, помещенной в термостат. Температура реакции регулировалась с точностью ±0,1°С. За 10—15 минут до начала реакции готовилась углеводородная фаза путем растворения 3-винил-9-этилкарбазола и инициатора в дивинилбензоле. Она добавлялась при перемешивании к водной фазе при температуре 70°С, которая поддерживалась до конца реакции. Конец реакции определялся по затвердеванию гранул, на что требовалось 6—7 часов. После этого полимер отфильтровывался, промывался водой, а затем спиртом и ксилолом для удаления непрореагировавших мономеров и несшитых полимеров. Отмытый полимер сушился, фракционировался и анализировался.

Таблица 2

Влияние чистоты 3-винил-9-этилкарбазола на процесс сополимеризации

№ п.п.	3-винил-9-этилкарбазол			Выход сополимера		
	количество, г	содержание в нем непредельных		г	% от теоретического	из них гранул, %
		%	г			
1	7,4	80,0	5,9	5,8	98,5	нет
2	7,4	79,0	5,85	5,8	99,0	нет
3	7,3	85,0	6,2	5,9	95,0	60-матовые
4	7,4	90,3	6,65	6,1	91,5	90-матовые
5	8,1	95,0	7,7	7,55	97,5	97,5-прозрачные
6	8,6	99,0	8,5	8,4	98,6	98,6-прозрачные

Как видно из данных табл. 2, для сополимеризации с успехом может быть использован 3-винил-9-этилкарбазол с содержанием полимеров не более 5%. При большем содержании полимеров в 3-винил-9-этилкарбазоле происходит слипание гранул. Это объясняется тем, что низкомолекулярные полимеры 3-винил-9-этилкарбазола являются вязкими маслами и играют роль пластификатора, в котором набухают гранулы сополимера.

Сульфированием полученного сополимера получен сульфокатионит с хорошей обменной емкостью. Результаты этих исследований будут изложены в следующем сообщении.

Выводы

1. Установлено ингибирующее действие основной уксуснокислой меди на процесс полимеризации 3-винил-9-этилкарбазола при его очистке перегонкой в вакууме.

2. Показано, что для получения сшитых сополимеров необходимо использовать 3-винил-9-этилкарбазол с содержанием непредельных не менее 95%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование свойств ионообменных материалов. Сб., изд-во Наука, 1964.
2. Е. В. Егоров, П. Д. Новиков. Действие ионизирующих излучений на ионообменные материалы. Атомиздат, 1965.
3. Р. Болт, Д. Кэррол. Действие радиации на органические материалы. Атомиздат, 1965.
4. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина. Известия Томского политехнического института. **136**, 26, 1965.
5. R. Martin. Anal. Chem., **21**, № 8, 921—922, 1949.
6. И. Сайдл, Я. Малински, К. Душек. Пластические массы. № 12, 7, 1963.