

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

52. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА СО СТИРОЛОМ И ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ

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

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр
и проблемных лабораторий)

Ранее нами были изучены сшитые сополимеры 9-винилкарбазола со стиролом [1], представляющие интерес для получения на их основе ионообменных смол.

Предметом данной работы является изучение процесса хлорметилирования этих сополимеров.

Методика хлорметилирования, применяемая в настоящее время к сополимерам стирола с дивинилбензолом, оказалась в нашем случае неудовлетворительной. Это объясняется, по-видимому, тем, что реакция хлорметилирования 9-алкилкарбазолов и сополимеров, содержащих молекулы карбазола, часто не останавливается на стадии получения монозамещенных продуктов, а в результате вторичных реакций хлорметильных групп образуются добавочные поперечные связи, что приводит в конечном счете к снижению обменной емкости анионита [2].

Степень хлорметилирования определяется содержанием хлора в хлорметилированном сополимере и зависит от ряда факторов: продолжительности набухания, продолжительности реакции, температуры реакции и количества катализатора. Реакция хлорметилирования протекает в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса.

Нами был использован в качестве катализатора хлористый цинк. Для хлорметилирования был взят сополимер, содержащий 20% 9-винилкарбазола, 75% стирола и 5% дивинилбензола. Хлорметилирующим агентом был монохлордиметиловый эфир.

Для ускорения процесса хлорметилирования сополимер подвергался предварительному набуханию. Из табл. 1 видно, что изменение продолжительности набухания от 2 до 8 часов не приводит к увеличению содержания хлора в хлорметилированном сополимере, тогда как увеличение продолжительности реакции повышает содержание хлора (табл. 2).

Увеличение количества катализатора выше 0,4 молей на карбазольное ядро и 0,25 молей на стирольное ядро снижает содержание хлора, что можно объяснить усилением побочной реакции сшивания (табл. 3).

Как показывают данные табл. 4, значительный эффект на процесс хлорметилирования оказывает температура реакции. Наибольшее количество хлорметильных групп вводится в сополимер при температуре кипения монохлордиметилового эфира. С уменьшением сшитости сополимера при прочих равных условиях количество хлорметильных групп,

Таблица 1

Влияние продолжительности набухания на хлорметилирование сополимера

№ п.п.	Продолжи- тельн. на- бухания, час.	Продолжи- тельность реакции, час.	Т-ра реакции, °C	Кол-во ка- тализатора, % от веса сополимера	Кол-во катализатора, в молях		Содер- жание хлора, %
					на 1 моль 9-винил- карбазола	на 1 моль стирола	
1	2	6	38	28,8	0,4	0,25	10,6
2	2	6	38	28,8	0,4	0,25	10,15
3	3	6	35	28,8	0,4	0,25	9,9
4	3	6	35	28,8	0,4	0,25	10,3
5	4	6	35	28,8	0,4	0,25	8,9
6	4	6	35	28,8	0,4	0,25	8,82
7	8	6	35	28,8	0,4	0,25	10,7

Таблица 2

Влияние продолжительности реакции на процесс хлорметилирования сополимера

№ п.п.	Продол- жительн. набухания, час	Продолжи- тельн. реак- ции, час	Т-ра ре- акции, °C	Количество катализа- тора, % от веса сопо- лимера	Количество катализа- тора, в молях		Содер- жание хлора, %
					на 1 моль 9-винил- карбазола	на 1 моль стирола	
1	6	4	35	28,8	0,4	0,25	7,1
2	6	4	35	28,8	0,4	0,25	6,5
3	6	6	35	28,8	0,4	0,25	8,2
4	6	8	35	28,8	0,4	0,25	10,9
5	6	10	35	28,8	0,4	0,25	9,1

Таблица 3

Влияние количества катализатора на процесс хлорметилирования сополимера

№ п.п.	Продолжи- тельн. на- бухания, час	Продолжи- тельн. реак- ции, час	Т-ра ре- акции, °C	Кол-во ка- тализатора, % от веса сополимера	Кол-во катализатора, в молях		Содер- жание хлора, %
					на 1 моль 9-винил- карбазола	на 1 моль стирола	
1	6	8	35	15,5	0,2	0,15	7,7
2	6	8	35	20	0,25	0,17	13,15
3	6	8	35	20	0,25	0,17	10,1
4	6	8	35	28,8	0,4	0,25	10,9
5	6	8	35	38	0,6	0,3	8,3
6	6	8	35	44,1	0,7	0,35	7,7
7	6	8	35	57	0,75	0,4	5,99

Таблица 4

Влияние температуры реакции на процесс хлорметилирования сополимера

№ п.п.	Продолжи- тельн. на- бухания, час.	Продолжи- тельн. ре- акции, час.	Т-ра ре- акции, °С	Кол-во ка- тализатора, % от веса сополимера	Кол-во катализатора, в молях		Содер- жание хлора, %
					на 1 моль 9-винил- карбазола	на 1 моль стирола	
1	6	8	20	28,8	0,4	0,25	7,6
2	6	8	20	28,8	0,4	0,25	6,9
3	6	8	30	28,8	0,4	0,25	12,7
4	6	8	30	28,8	0,4	0,25	9,8
5	6	8	35	28,8	0,4	0,25	10,7
6	6	8	35	28,8	0,4	0,25	8,8
7	6	8	50	28,8	0,4	0,25	14,3
8	6	8	50	28,8	0,4	0,25	14
9	6	8	60	28,8	0,4	0,25	14,3
10	6	8	60	28,8	0,4	0,25	15,9

вводимых в сополимер, повышается. Это можно объяснить большей набухаемостью сополимера, а значит, и большей доступностью его для хлорметилирования. Так, при двухпроцентной сшивке удается ввести до 20—25% хлора.

Хлорметилирование проводили в круглодонной колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и установленной в термостате. В колбу вносился сополимер и рассчитанное количество монохлордиметилового эфира (2 моля на одно карбазольное ядро и 1 моль на одно стирольное ядро). После набухания сополимера температура в термостате доводилась до заданной, включалась мешалка и вносился хлористый цинк. Сополимер отфильтровывался и промывался пятикратным количеством метанола и четырехкратным количеством 5%-ной соляной кислоты. После этого хлорметилированный сополимер отмывался дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора.

Воздушно-сухой сополимер анализировался на содержание хлора и определялось его набухание в ксилоле.

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1—4.

Выводы

1. Исследовано влияние основных факторов на процесс хлорметилирования сшитых сополимеров 9-винилкарбазола со стиролом.

2. Определены оптимальные условия процесса хлорметилирования указанных сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, С. И. Кудинова. Изв. ТПИ, (в печати).
2. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. П. Грошева. Изв. ТПИ, (в печати).