

**ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ
ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА
71. ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА**

В. И. БЕРЗИН, Е. Е. СИРОТКИНА, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, В. М. СУТЯГИН

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Поли-9-винилкарбазол (ПВК) нашел промышленное применение для получения теплостойких электроизоляционных материалов [1], а в последние годы для изготовления на его основе светочувствительных электрографических слоев [2].

Из литературных данных [3—6] известно, что 9-винилкарбазол (9-ВК) полимеризуется в растворе четыреххлористого углерода при облучении прямым солнечным или ультрафиолетовым светом.

Полученные полимеры содержат в качестве концевых групп хлор. Представлялось интересным и практически важным исследовать теломеризацию 9-ВК в присутствии инициаторов радикального типа.

Теломеризация 9-винилкарбазола проводилась в растворе четыреххлористого углерода при 75° в присутствии перекиси бензоила (ПБ). О степени превращения мономера в теломер судили по выходу теломеров и по конверсии, которая определялась по количеству свободного 9-ВК в реакционной массе методом гидролитического окислирования [7]. Расхождения между параллельными определениями не превышали 1%. Выделение теломеров из раствора четыреххлористого углерода осуществлялось высаживанием в этиловый спирт и условно эту фракцию называли «высокомолекулярной» (ВМФ), а продукты, выделенные из маточного раствора — «низкомолекулярной» фракцией (НМФ).

Исследование зависимости выхода теломеров от условий проведения процесса проводилось: для зависимости от продолжительности процесса — в присутствии $2,4 \cdot 10^{-4}$ моля (3 вес. %) ПБ и исходной концентрации мономера 0,052 моль/л; для исследования влияния количества инициатора — при концентрации мономера 0,052 моль/л и продолжительности реакции 120 мин; для исследования влияния количества растворителя — в присутствии $2,4 \cdot 10^{-4}$ моля (3 вес. %) ПБ и продолжительности реакции 240 мин.

Из рис. 1 следует, что выход ВМФ растет с увеличением продолжительности реакции до определенной величины (70%), в то время как выход НМФ уменьшается, причем кривая выхода НМФ проходит через максимум. Общая конверсия мономера в теломеры также увеличивается, достигая величины более 90%. В дальнейшем нами показано, что в зависимости от количества инициатора и исходной концентрации мономера процесс можно направить в сторону изменения соотношения выходов ВМФ и НМФ.

Как видно из рис. 2, выход ВМФ и общая конверсия увеличиваются с повышением концентрации инициатора до определенной величины, а выход НМФ уменьшается.

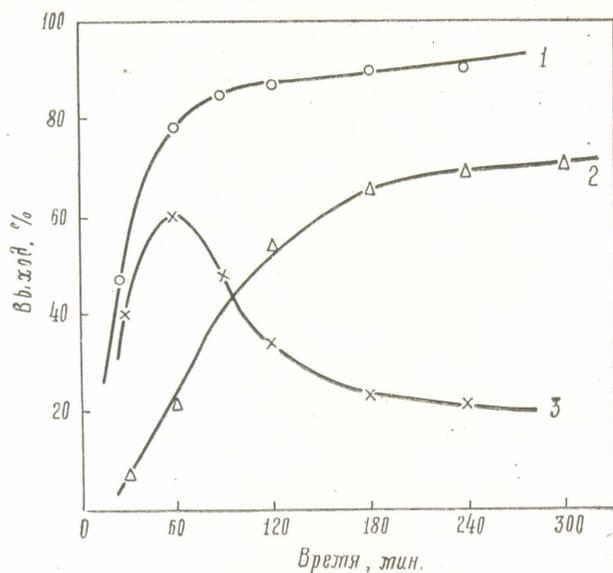


Рис. 1. Зависимость выхода теломеров от продолжительности реакции: 1 — конверсия мономера, 2 — выход ВМФ, 3 — выход НМФ

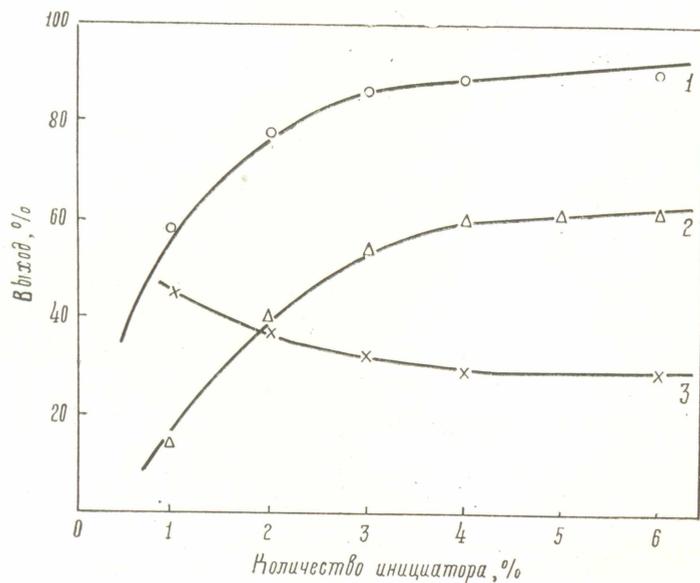


Рис. 2. Зависимость выхода теломеров от количества инициатора: 1 — конверсия мономера, 2 — выход ВМФ, 3 — выход НМФ.

Из рис. 3 следует, что выход ВМФ и НМФ уменьшается при разведении мономера. Общая конверсия 9-ВК также уменьшается, что характерно для процессов радикального типа. Проведенные измерения характеристической вязкости ВМФ представлены на рис. 4. Как видно из полученных данных, вязкость ВМФ увеличивается с увеличением продолжительности реакции и уменьшается с увеличением количества инициатора и с разбавлением мономера.

Что же касается НМФ, то измерить ее вязкость не удалось, так как в аналогичных условиях она не растворима в бензоле.

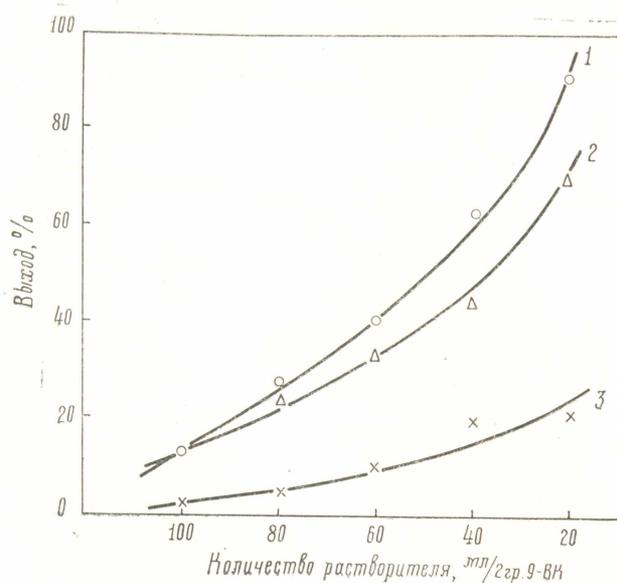


Рис. 3. Зависимость выхода теломеров от исходной концентрации мономера. 1 — конверсия мономера, 2 — выход ВМФ, 3 — выход НМФ.

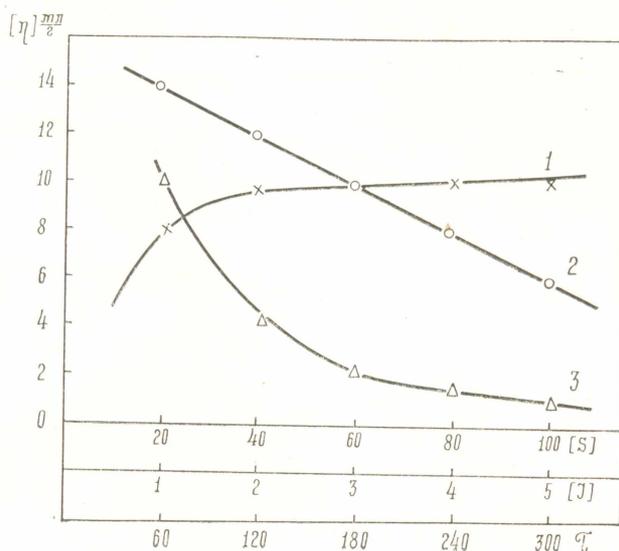


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости ВМФ от условий проведения процесса: 1 — от продолжительности реакции, 2 — от концентрации инициатора, 3 — от количества растворителя. τ — продолжительность реакции (мин.), I — концентрация инициатора (вес. %), S — количество растворителя $\left(\frac{\text{мл}}{2 \text{ гр. 9-ВК}}\right)$

Экспериментальная часть

9-ВК, полученный по методике [8], имел т. пл. 64—65° с содержанием непредельных 99,8—99,9% по методу присоединения ацетата ртути [9] и методу гидролитического окислирования [7]. Перекись бензоила перед употреблением дважды перекристаллизовывалась из этанола. Четыреххлористый углерод использовался марки «чда».

Теломеризация 9-ВК. В трехгорлую круглодонную колбу, емкостью

250 мл, снабженную термометром и мешалкой, последовательно загружают навеску мономера и четыреххлористый углерод. После достижения заданной температуры вводят ПБ.

По окончании реакции образовавшийся теломер осаждают равным объемом этанола, осадок (ВМФ) переносят на заранее взвешенные фильтры, промывают горячим спиртом до полного удаления мономера и четыреххлористого углерода (полноту отмывки от четыреххлористого углерода контролировали резорцином [10]), сушат до постоянного веса и определяют выход. Из маточного раствора отгоняют избыток этанола и четыреххлористого углерода, растворяют в 15 мл ацетона и осаждают в 100 мл дистиллированной воды. Высаженный продукт (НМФ) переносят на заранее взвешенные фильтры, промывают дистиллированной водой, сушат и определяют выход.

ВМФ представляет собой порошок светло-коричневого цвета с температурой размягчения 180—190°, хорошо растворимый в бензоле.

НМФ является кристаллическим продуктом желтого цвета с температурой размягчения 160—180°, легко растворимый в ацетоне. Специальных исследований НМФ не проводилось.

Выводы

1. Исследована теломеризация 9-винилкарбазола в растворе четыреххлористого углерода при 75° в присутствии перекиси бензоила.
2. Показано, что в зависимости от условий реакции при теломеризации 9-винилкарбазола образуются продукты с различным молекулярным весом.
3. Исследована зависимость выхода и характеристической вязкости теломеров от продолжительности реакции, количества инициатора и исходной концентрации мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. R. Jacobi, *Kunststoffe*, 43, 381, (1953).
2. И. Б. Сидаравичюс. Вопросы радиоэлектроники серии XII, вып. 25, 105, (1964).
3. A. Chapiro, G. Hardy, *J. Chem. Phys.*, 59, 993, (1962).
4. J. Breitenbach, J. W. Srna, *J. Polymer Sci.*, I, 263, (1963).
5. H. Scott, H. Labes, *J. Polymer Sci.*, I, 413, (1963).
6. M. Biswas, S. Chosal, *Chem. and Ind.*, 41, 1717, (1966).
7. И. П. Жеребцов, Кандидатская диссертация. Томск, 1967.
8. В. П. Лопатинский, Ю. П. Шехирев, В. М. Сулягин, А. П. Бычкова. Методы получения химических реактивов и препаратов. ИРЕА, Москва, (в печати).
9. R. W. Martin, *Analyt Chem.*, 21, 921, (1949).
10. М. Д. Швайкова. Судебная химия. Изд-во «Медицина», М., 1965.