

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

97. Кинетика радикальной полимеризации метакрилата
9-(2-оксиэтил) карбазола в раствореВ.П. Лопатинский, И.П. Жеребцов, В.М. Сутягин,
В.М. Амосова

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

В литературе имеются сведения о получении полимера на основе метакрилата 9-(2-оксиэтил) карбазола в присутствии катализаторов Циглера-Натта. Однако сведения о кинетике радикальной полимеризации указанного мономера отсутствуют. С целью ее изучения исследовали полимеризацию метакрилата 9-(2-оксиэтил) карбазола в растворе бензола под действием динитрила азобисизомаэляной кислоты ДАК.

Реакцию проводили в ампулах, которые после загрузки требуемого количества мономера, инициатора, растворителя и трехкратного вакуумирования запаивали. Метакрилат 9-(2-оксиэтил) карбазол получали по методике [1] с $T_{пл} - 79^{\circ}$. ДАК перед употреблением дважды переосаждали из этанола и сушили в вакууме при 20° , Бензол очищали по известной методике [2], имея константы, совпадающие с литературными. Полученные полимеры после вскрытия ампул осаждали этанолом, осадок переносили на заранее взвешенные фильтры, промывали горячим осадителем, сушили при 20° в вакуумном шкафу до постоянного веса и определяли выход. Скорость полимеризации определяли по углу наклона прямой, выражающей зависимость количества полимера от времени.

В табл. I приведены экспериментальные данные по полимеризации указанного мономера в растворе бензола при 55° .

Из табл. I видно, что выход полимера растет с увеличением продолжительности процесса и представляет собой прямо пропорциональную зависимость скорости реакции от времени.

По начальным скоростям полимеризации были рассчитаны графическим методом [3] порядки реакции из логарифмической зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера и инициатора, которые оказались равными 1,0 и 0,5 соответственно.

Т а б л и ц а I

Полимеризация метакрилата 9-(2-оксиэтил) карбазола в растворе бензола при 55°

К о н ц е н т р а ц и я		Продолжительность полимеризации, мин.	Выход полимера, %	Скорость полимеризации, моль/л·сек ⁻¹ · 10 ⁵
Инициатора, моль/л · 10 ³	Мономера, моль/л			
1,14	0,78	3	7,00	29,00
1,14	0,78	6	14,00	
1,14	0,78	9	18,00	
1,14	0,78	12	26,00	
9,15	0,39	5	9,00	1,20
9,15	0,78	5	11,20	3,10
9,15	1,20	5	11,50	4,50
9,15	1,56	5	12,00	6,40
0,90	0,78	5	3,80	1,00
3,60	0,78	5	9,60	2,50
6,40	0,78	5	15,10	3,40
11,00	0,78	5	19,60	4,75

Влияние температуры на данный процесс показало, что для полимеризации метакрилата 9-(2-оксиэтил) карбазола хорошо выполняется зависимость логарифма скорости реакции от величины, обратной абсолютной температуре. Опытные данные, обработанные методом математической статистики, позволили вычислить величину энергии активации, численное значение которой равно $19 \pm 0,5$ ккал/моль.

Выводы

Изучена формальная кинетика полимеризации метакрилата 9-(2-оксиэтил) карбазола в растворе бензола в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты, определены порядки реакции по мономеру и инициатору и энергия активации.

Литература

1. И.П. Жеребцов. Диссертация к.т.н. Томск, 1967.
2. Органические растворители, под ред. А.Вайсбергера, ИЛ., 1964.
3. К. Лейдлер. Кинетика органических реакций. М., "Мир", 1964.