

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

90. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3-МЕТИЛ-9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА

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

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр
химико-технологического факультета)

О полимеризации 3-метил-9-винилкарбазола в литературе сведения отсутствуют. В данной работе исследована кинетика полимеризации названного мономера в растворе бензола с динитрилом азобисизомасляной кислоты (ДАК), а также изучена его полимеризация в растворе под действием хлорного олова.

Экспериментальная часть

3-метил-9-винилкарбазол был получен по методике [1] с содержанием непредельных более 99,9% (ацетатный метод) и имел Т. пл. 33—34° С. Динитрил азобисизомасляной кислоты, бензол, хлорное олово очищались по известным методикам и имели константы, совпадающие с литературными. Кинетику полимеризации изучали dilatометрически [2]. Скорость полимеризации определялась по углу наклона кинетических кривых конверсия — время.

Полимеризацию мономера в растворе бензола в присутствии хлорного олова изучали по методике, описанной нами ранее [3].

Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббеллоде в растворе бензола при 25° С [4].

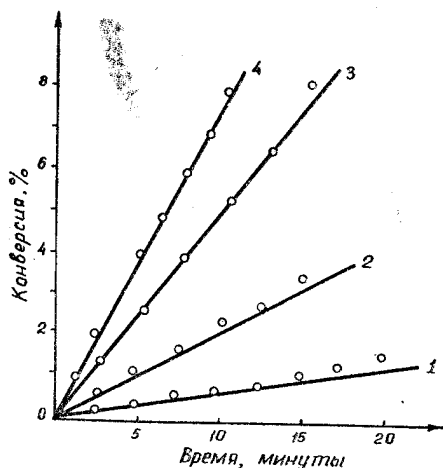


Рис. 1. Кинетические кривые при полимеризации 3-метил-9-ВК в растворе бензола. Концентрация ДАК — $9,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация мономера — 0,78 моль/л. 1 — 50°, 2 — 60°, 3 — 70°, 4 — 75°.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены кинетические кривые, выражающие зависимость глубины полимеризации 3-метил-9-винилкарбазола (3-CH₃-9-ВК) от температуры. Как следует из рис. 1, общая скорость полимеризации увеличивается с ростом температуры. При этом выполняется Аррениусовская зависимость логарифма скорости реакции от величины, обратной абсолютной температуре (рис. 2).

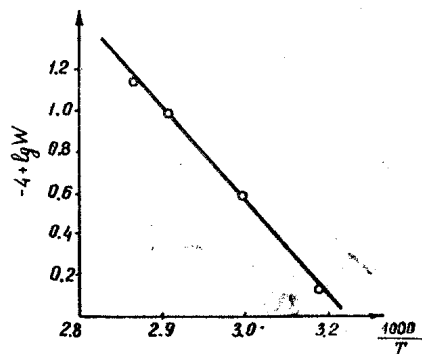


Рис. 2. Зависимость $\lg W$ от $1/T$ при полимеризации 3-метил-9-ВК.

По наклону прямой (рис. 2) была рассчитана величина энергии активации, которая равна 21,0 ккал/моль.

Для определения величины отношения $K_p/K_t^{0.5}$ (K_p — константа скорости роста цепи, а K_t — константа скорости обрыва полимерной цепи) была изучена полимеризация мономера в растворе бензола при 75° С, ингибированная бензохиноном. Кинетические кривые ингибированной полимеризации 3-метил-9-ВК в растворе бензола представлены на рис. 3, из которого видно, что величина индукционного периода пропор-

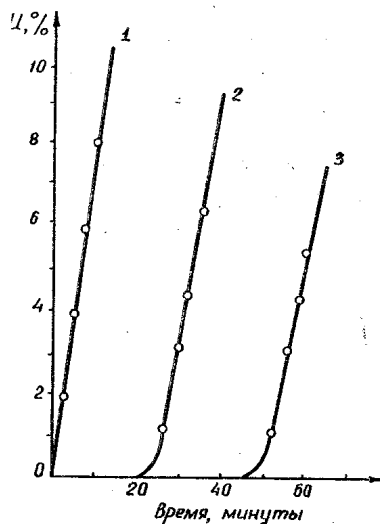


Рис. 3. Кинетика полимеризации 3-метил-9-ВК в присутствии бензохинона при 75°: 1 — без ингибитора; 2 — конц. бензохинона $1,47 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 — конц. бензохинона $2,95 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

циональна концентрации ингибитора. Скорость иницирования ($V_{ин}$) рассчитывали по уравнению

$$V_{ин} = \frac{[X]}{t_{инд}}, \quad (1)$$

где

$[X]$ — концентрация бензохинона, моль/л,
 $t_{инд}$ — время индукционного периода, сек.

Численные значения $V_{ин}$ для различных концентраций бензохинона отличались незначительно (среднее $V_{ин} = 0,98 \cdot 10^{-6}$ моль/л. сек). Этот факт дает основание полагать, что имеет место количественное взаимодействие первичных радикалов с молекулами ингибитора. Величину $K_p/K_o^{0,5}$ рассчитывали по уравнению

$$\frac{K_p}{K_o^{0,5}} = \frac{W}{V_{ин}^{0,5} \cdot [M]}, \quad (2)$$

где

$V_{ин}$ — скорость иницирования, моль/л. сек;
 $[M]$ — концентрация мономера, моль/л;
 W — общая скорость полимеризации в отсутствие ингибитора моль/л. сек.

Для данного случая она оказалась равной $12,8 \text{ л}^{0,5} \text{ моль}^{-0,5} \text{ сек}^{-0,5}$. Эффективность иницирования составляет величину 0,45.

Ионную полимеризацию 3-метил-9-ВК проводили в растворе бензола под действием хлорного олова при 25°C . О ходе полимеризации мономера судили по количеству непрореагировавшего мономера и по количеству выделенного полимера. Хлорное олово использовали в виде раствора его в бензоле.

Экспериментальные данные представлены в табл. 1. Как следует

Таблица 1

Полимеризация
 3-метил-9-винилкарбазола
 в растворе бензола в присутствии
 хлорного олова при 25°
 (Начальная концентрация мономе-
 ра — $9,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; concentra-
 ция хлорного олова —
 $19,25 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Время полимеризации, минуты	Выход полимера, %	Характеристическая вязкость, мл/г
1	18,5	4,5
3	38,0	10,0
5	49,0	12,5
7	59,0	15,0
10	66,0	17,5

из табличных данных, выход полимера растет с увеличением продолжительности реакции и при этом также увеличивается вискозиметрический молекулярный вес поли-3-метил-9-винилкарбазола.

Выводы

1. Исследована кинетика полимеризации 3-метил-9-винилкарбазола в растворе бензола в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты, определены энергия активации процесса и отношение констант скоростей роста и обрыва полимерной цепи.

2. Показано, что вискозиметрический молекулярный вес поли-3-метил-9-винилкарбазола пропорционален глубине полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лопатинский В. П., Шехирев Ю. П., Сутягин В. М., Черницына В. П., Изв. ТПИ, т. 163, 1970.

2. Гладышев Г. П. Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата, Изд-во АН Каз. ССР, 1964.
 3. Сутягин В. М., Лопатинский В. П., Шехирев Ю. П., Сироткина Е. Е. Авт. свид. 260172, 1969.
 4. Шатенштейн А. И. и др. Определение молекулярных весов полимеров. М.—Л., «Химия», 1964.
-