

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ
ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3-ХЛОР-9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА**

В. М. СУТЯГИН, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, Ю. П. ШЕХИРЕВ

(Представлена научно-методическим семинаром
химико-технологического факультета)

Поли-9-винилкарбазол используется для получения теплостойких диэлектриков [1], а в последние годы также для изготовления светочувствительных электрофотографических слоев [2]. В настоящее время известны [3—6] некоторые замещенные в бензольных кольцах 9-винилкарбазолы, однако методы их получения, полимеризация и свойства получающихся полимеров мало изучены. В данном сообщении приводятся результаты исследований по полимеризации 3-хлор-9-винилкарбазола (3Х9ВК).

Экспериментальная часть

3-хлор-9-ВК был получен нами по методике [6], имел т. пл. 68—69° С и содержание непредельных 99,8—99,9% [7, 8].

Полимеризация 3Х9ВК в блоке

10 г мономера и 0,1 г диниза тщательно перемешивают, загружают в ампулу, продувают азотом, запаивают и выдерживают в термостате при 100° С 8 часов, затем охлаждают, образовавшийся полимер растворяют в дихлорэтане, осаждают равным объемом метанола (этанол), отфильтровывают и высушивают. Выход 9,1 г, 91% от взятого мономера.

Полимеризация 3Х9ВК в растворе

В двухгорлую колбу с мешалкой и обратным холодильником загружают 5 г мономера, 25 мл толуола (нормального декана), нагревают до 100° С, добавляют 0,025 г диниза и выдерживают 9 часов. Полимер осаждают равным объемом метанола (этанол), отфильтровывают и высушивают. Выход 4 г, 80% от взятого мономера.

Если реакция проводится в н-декане, то полимер выпадает в осадок, его отфильтровывают, промывают холодным растворителем и высушивают. Выход 4,5 г, 90% от взятого мономера.

Полимеризация 3Х9ВК в суспензии

В двухгорлую колбу с мешалкой и обратным холодильником помещают 4—6%-ный водный раствор крахмала, 15 г мономера, нагревают до 100° С, вводят 0,15 г диниза и выдерживают 8 часов. Соотношение водной и мономерной фаз 20:1. Полученные гранулы полимера отфильтровывают, промывают горячей дистиллированной водой и высу-

шивают. Затем растворяют в дихлорэтано и осаждают равным объемом этанола, отфильтровывают и высушивают. Выход 14,25 г, 95% от взятого мономера.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены данные по полимеризации ЗХ9ВК в блоке, растворе и суспензии в присутствии перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азобисизомасляной кислоты (диниз). Конверсия ЗХ9ВК определялась по количеству свободного мономера методом присоединения ацетата ртути [7, 8].

Таблица 1

Полимеризация 3-хлор-9-винилкарбазола

Количество инициатора, % от ЗХ9ВК	Условия полимеризации		Конверсия, %	Выход полимера, %	Вязкость	
	температура реакции, °С	продолжительность, час			мл/г	$\eta_{уд.}^*$
—	100	8	49,42	36,5		0,13
—	100	12	51,67	39,5		0,13
ПБ						
1,0	80	8	88,25	85,8		0,39
1,0	100	8	89,8	87,9		0,36
0,1	100	2	72,45	66,0		0,38
диниз						
0,1	100	8	95,0	91,0	39,5	
1,0	80	4	87,0	85,0	32,0	
1,0	100	10	94,0	90,0	30,0	
0,1	120	2	91,0	83,0	31,5	
0,5	80	4	85,2	80,0	33,0	
1,0	100	2	90,3	85,5	30,0	
в растворе						
0,2	100	9,0	61,0	55,0	9,0	
0,4	80	9	21,5	20,0	8,0	
0,1	100	9	76,5	73,0	12,0	
0,8	100	9	90,0	86,0	10,0	
0,1	80	9	9,1	8,0	16,0	
в суспензии						
0,1	100	2	78,0	75,0	220,0	
0,1	100	8	80,5	79,0	225,0	
0,5	100	2	90,15	88,5	155,0	
0,5	80	2	65,0	53,9	185,0	
1,0	100	2	91,3	90,0	145,0	

Примечание: * — относительная вязкость 0,1 г полимера в 10 мл бензола при 20° С.

Характеристическая вязкость определялась в растворе дихлорэтана при 20° С в вискозиметре Убеллоде.

Как видно из табл. 1, ЗХ9ВК имеет малую склонность к термической полимеризации в отсутствие инициаторов. Добавка даже небольших количеств (0,1%) инициаторов увеличивает скорость полимеризации. Во всех исследованных случаях наблюдается снижение скорости процесса при достижении глубины полимеризации 88—96%. По мере протекания реакции характеристическая вязкость остается постоянной.

При полимеризации в растворе ЗХ9ВК увеличивается конверсия с повышением температуры реакции, с увеличением количества инициатора и концентрации мономера в системе, что хорошо согласуется с теорией радикальной полимеризации.

При полимеризации в суспензии 3X9BK конверсия незначительно увеличивается с течением времени, при 80°С процесс идет медленнее. В присутствии 0,1—1,0% инициатора вязкость полимера значительно уменьшается с увеличением содержания инициатора.

Замечено, что полимеризация 3X9BK в суспензии приводит к получению наиболее высокомолекулярных продуктов.

Выводы

1. Изучено влияние температуры, природы и количества инициатора, а также некоторых других факторов на полимеризацию 3-хлор-9-винилкарбазола в блоке, растворе и суспензии.

2. Установлены оптимальные условия полимеризации для каждого случая и разработаны методики синтеза поли-3-хлор-9-винилкарбазола в блоке, растворе и суспензии.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. R. Jacobi, *Kunststoffe*, **43**, 381, 1953.
2. И. Б. Сидаравичюс. Вопросы радиоэлектроники, серия XII, вып. 25, 105, (1964).
3. C. E. Schildknecht, *Vinyl and Related Polymers*, N., 1952.
4. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов. Изв. ТПИ, **136**, 23, (1965).
В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов. Авт. свид. СССР № 172770; Б. И., 1965, № 14.
5. В. П. Лопатинский, Ю. П. Шехирев. Авт. свид. СССР № 173770; Б. И., 1965, № 16.
6. Ю. П. Пономарев, В. Н. Дмитриева, В. Д. Безуглый. ЖАХ, **18**, 654, (1963).
7. J. B. Djonson, J. P. Fletcher, *Anal. chem.*, **31**, 1563, (1959).