

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА

88. Полимеризация 3-нитро-9-винилкарбазола

В.М.Сутягин, В.П.Лопатинский, Е.Е.Сироткина

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр и лабораторий)

Ранее было показано, что 3-нитро-9-винилкарбазол (3-нитро-9-ВК) не полимеризуется в присутствии инициаторов радикального типа (перекись бензоила, перекись третичного бутила) [1]. В этой связи представляет определенный интерес проверить возможность синтеза поли-3-нитро-9-ВК, используя катализаторы ионного типа.

В данном сообщении приводятся результаты полимеризации указанного мономера в бензоле и дихлорэтано (ДХЭ) под действием хлорного олова при 25°.

Экспериментальная часть

Характеристика исходных веществ

3-нитро-9-ВК синтезировали по методике [2] с содержанием двойных связей более 99,8%, конечный продукт имел $T_{пл} = 112,5-113^{\circ}$.

Бензол перегоняли над металлическим натрием и отбирали фракцию, кипящую при 80,2° (760 мм рт.ст.).

Дихлорэтан обрабатывали серной кислотой, сушили с хлористым кальцием и перегоняли над P_2O_5 , $T_{кип} = 83,7^{\circ}$.

Хлорное олово марки "х.ч." использовали в виде раствора его в бензоле и ДХЭ.

Методика полимеризации [3]

В трехгорлую круглодонную колбу на 50 мл, установленную в термостат, отрегулированный на требуемую температуру, снабженную хлоркальциевыми трубками и мешалкой, последовательно загру-

жали мономер и растворитель. После термостатирования (10 минут) вводили шприцем раствор катализатора.

Реакцию прерывали введением в реакционную смесь этанола (в соотношении растворитель-этанол 1:1,5), после чего полимер отфильтровывали, сушили до постоянного веса в вакуумном шкафу и определяли выход продукта.

Измерения вязкости поли-3-нитро-9-ВК проводили в растворе циклогексана при 25°.

Обсуждение результатов

Изучалась зависимость выхода и характеристической вязкости поли-3-нитро-9-ВК от продолжительности реакции, концентрации хлорного олова и природы растворителя. Опытные данные представлены на рис. 1, 2, 3.

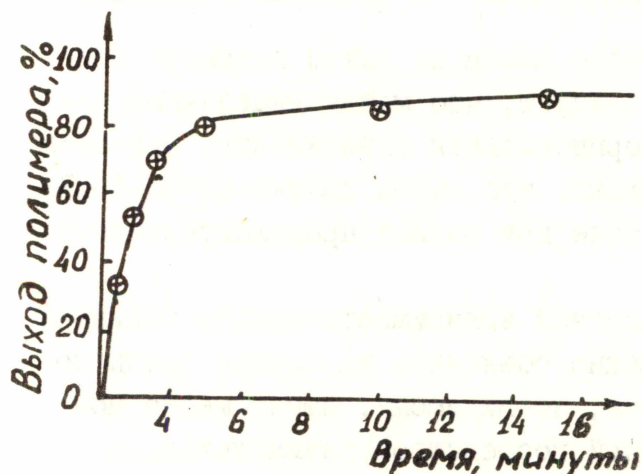


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации 3-нитро-9-ВК от продолжительности реакции в растворе бензола при 25°С.

(концентрации: мономера - 0,084 моль/л, хлорного олова - $1,73 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Как видно из рис. 1, общая скорость полимеризации растет с увеличением продолжительности процесса. Условный молекулярный вес при этом также возрастает (рис. 3).

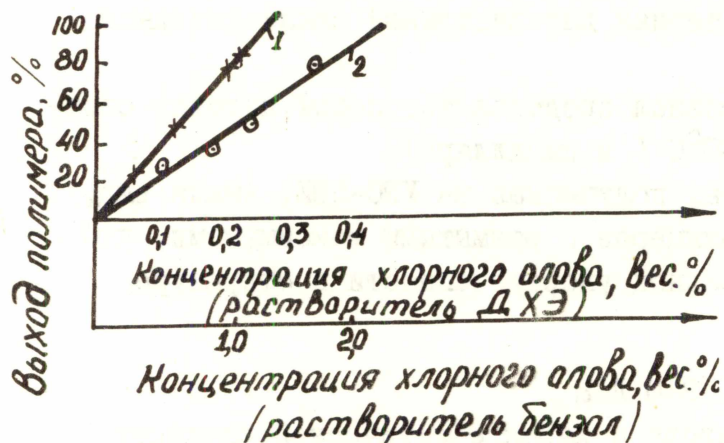


Рис. 2. Влияние концентрации хлорного олова на выход поли-3-нитро-9-ВК: 1 - дихлорэтан, 2 - бензол.

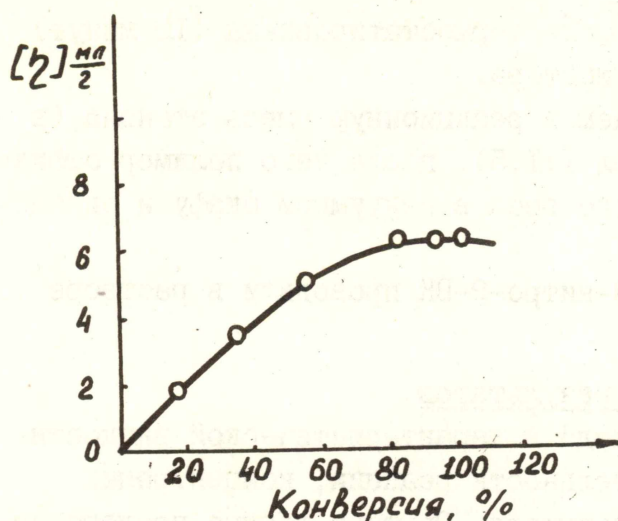


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости поли-3-нитро-9-ВК от глубины полимеризации.

Влияние концентрации хлорного олова на выход полимера приведено на рис. 2, из которого следует, что между указанными величинами существует прямо пропорциональная зависимость. При этом обращает на себя внимание тот факт, что выход поли-3-нитро-9-ВК в растворе ДХЭ выше, чем в бензоле при равной продолжительности реакции.

Характер прямо пропорциональной зависимости выхода полимера от концентрации катализатора можно объяснить на основе предположения о том, что в данном случае, по-видимому, имеет место молекулярный обрыв полимерных цепей посредством взаимодействия ее концов, что подтверждается результатами вискозиметрических измерений. Как видно из рис. 3, условный молекулярный вес полимера не зависит от концентрации хлорного олова и пропорционален глубине полимеризации.

Для идентификации полученного полимера был использован элементарный анализ, а также снят ИК-спектр, в котором отсутствовала полоса поглощения, характерная для винильной связи исходного мономера.

Поли-3-нитро-9-винилкарбазол представляет собой порошок светло-желтого цвета с $T_{\text{разм}} = 360^{\circ}\text{C}$ (в капилляре).

Рентгенограмма продукта, полученная на УРС-50И, имела вид, характерный для аморфных полимеров с размытыми максимумами, что свидетельствует о незначительной упорядоченности в структуре поли-3-нитро-9-ВК.

ВЫВОДЫ

Изучена зависимость выхода и характеристической вязкости

поли-3-нитро-9-винилкарбазола от продолжительности реакции, концентрации хлорного олова и природы растворителя при 25°C.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.М.Сутягин. Автореферат кандидатской диссертации. Иркутск, 1970.

2. В.П.Лопатинский, Ю.П.Шехирев, В.М.Сутягин. 3-нитро-9-винилкарбазол. Методы получения химических реактивов и препаратов, вып. 22, М., ИРЕА, 1970.

3. В.М. Сутягин, В.П.Лопатинский, Ю.П.Шехирев, Е.Е.Сироткина. Способ получения полимеров 3-замещенных -9-винилкарбазолов. Авт. свид. № 260172, 1969.